PRO SCIENTIA POPULIQUE SALUTE
LIBRARY OF
THE NEW YORK BOTANICAL GARDEN
Purchased,
1905
Septemb 1899 R. W. Gibson Invt

ARCHIV
DER
PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins.

Herausgegeben von dessen Geschäftsführer J. Greiss in Berlin

unter Redaktion

von

E. Reichardt

in Jena.

XV. Jahrgang.

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins.

Berlin 1888.

ARCHIV
DER
PHARMACIE.

CCXXVI. Band.
Dritte Reihe, XXVI. Band.

Herausgegeben
vom
Geschäftsführer des Deutschen Apothekervereins J. Greiss in Berlin
unter Redaktion
von
E. Reichardt
in Jena.

67. Jahrgang.

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins.
Berlin 1888.

XA
.R4682
Bd. 226

1888. Januar.[1]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XV. Jahrgang, Bd. 226, Hft. 1. (3. Reihe, Bd. 26, Hft. 1.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins.

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaktion von E. Reichardt.

Inhalt:

A. Originalmitteilungen.

Seite

Frickhinger, Dr. Georg Christian Wittsteins Lebensgang 1
Th. Fels, Prüfung des Quecksilberoxydes auf Chloridgehalt 29

B. Monatsbericht.

Seite

H. Andres, Darstellung von Bromwasserstoffsäure 31
E. Dieterich und G. Barthel, Bereitung von Ferrum oxydatum saccharatum solubile 31
A. Reissmann, Liquor Ferri albuminati (Drees) 31
E. Dieterich und G. Barthel, Syrupus Ferri oxydati solubilis 32
E. Dieterich, Bereitung von Reagenspapieren 32
G. Vulpius, Über käufliche Tinkturen 32
A. Brunner, Über den Nachweis freier Säuren im Mageninhalte 34
H. Beckurts, Die quantitative Bestimmung des Quecksilberchlorids in den (Sublimat-)Verbandstoffen 34
Zur Prüfung des Natriumbicarbonat 35
Dymock, Naregamia alata . . 36
Vanni und Pons, Phosphatbestimmungen im pathologischen Harn 37

C. Bücherschau.

Die neueren Arzneimittel. Für Apotheker, Ärzte u. Droguist., bearb. von Dr. B. Fischer 37
Die Gesetzgebung betreff. das Gesundheitswesen im Deutschen Reich. Von Dr. jur. C. Goesch und Dr. med. J. Karsten 37
Die Hauptthatsachen der Chemie. Von Erich Harnack, Prof. der Medizin 38
Lehrbuch der anorgan. Chemie. Von Prof. Dr. J. Lorscheid 38
Die natürlichen Pflanzenfamilien nebst ihren Gattungen und wichtigeren Arten insbesondere der Nutzpflanzen. Von A. Engler und K. Prantl 39
Gaea. Natur und Leben. Centralorgan zur Verbreitung naturwissenschaftlicher und geographischer Kenntnisse etc. 40

Ausgegeben den 15. Januar.

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 *M.*

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins. Berlin SW. 12, Zimmerstrasse No. 3/4, einzusenden.

Anzeigen.

Verlag von **Wilhelm Violet** in **Leipzig.**

Vollständige Worterklärung zur **Pharmacopœa Germanica,** bearbeitet von Dr. Karl Friedrich Günther. Eleg. geh. 3 M. — Eleg. geb. 4 M.

Lateinisches Specialwörterbuch z. **Pharmacopœa Germanica.** Eleg. geh. 3 M. — Eleg. geb. 4 M.

☞ Für Studierende der Apothekerkunst zum **Selbstunterricht** und zur **Selbstprüfung,** zugleich mit Rücksicht auf das erste Apotheker- (das sogen. Gehilfen-) Examen. **Jedes Werk ist auch in 4 Heften à 75 Pfge. zu beziehen.** Ausführliche Prospekte **gratis.** [2]

Kurze Anleitung
zur
qualitativen chemischen Analyse
für
Mediciner und Pharmaceuten
bearbeitet von
Dr. Carl Arnold,
Docent für Chemie und Vorstand des chemischen Instituts an der Königl. thierärztlichen Hochschule zu Hannover.
Zweite Auflage. Kart. 2,40 Mk.

Diese zweite Auflage ist um eine fünfte Abteilung: „Medicinisch-chemische Analyse“, vermehrt worden.

Verlag von **Carl Meyer** (Gustav Prior).
Hannover. [9]

Repetitorium der Botanik
von Dr. **M. Wolter.**
Mit 16 Tafeln Abbildungen.
Preis 2 *M.*

Zu beziehen durch alle Buchhandlungen oder direkt vom Verleger
Hermann Wolter
[10] in Anklam.

Gichtpapier, [6]

transpar. engl., Menthol- und Ichthyol-Gichtpapier, vorzügl. und billigst.

Pyrophosphors. Eisenwasser, kohlensaur. Brom-, Lithion-, Salicylnatron-, Bitterwasser u. s. w. stellt billigst dar u. empfiehlt

Berka a/Ilm. **C. A. Lincke.**

Extr. Filicis Ph. G. II.
Frisch bereitet
Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a/Harz. [8]

Um 50-100% billiger zu kaufen
lassen sich die Herren
Raucher,
Consumenten, Studenten,
Militärs, Gesellschaften etc.
aus der weltberühmten
Königl. Hofpfeifen-Fabrik von
M. Schreiber in **Düsseldorf.**
Illustrirte Preislisten gratis u. frco. kommen. [5]

Einwickelpapiere.

eleg. Farben, kräftig (nicht Cellulose), 5 Ko. franco *M.* **5.** [4]

Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch.**

C. Flick, Apotheker, Caub a. Rh.
empfiehlt:
garantiert reine **Rheinweine** (weiße und rote) zu 60 ₰ bis 2 *M.* p. Lit. u. 85 ₰ bis 2,40 *M.* p. Fl. Kleinster Versand in Fässern 25 Lit., in Kisten 12 Fl. Preisliste kostenfrei. — Ferner **Blutegel** zu bekannten Preisen. [7]

Prof. Dr. G. C. Wittstein

ARCHIV DER PHARMACIE.

26. Band, 1. Heft.

A. Originalmitteilungen.

Dr. Georg Christian Wittsteins Lebensgang.

Ist es schon von Interesse, den Lebensgang eines Menschen, der die Stelle, wohin die Vorsehung ihn gesetzt hat, ganz und voll ausfüllt, kennen zu lernen, um wie viel mehr ist dies der Fall bei einem Fachgenossen, welchem vergönnt war, länger als ein halbes Jahrhundert hindurch dem Berufe zu leben und diesen durch fortwährende Untersuchungen in wissenschaftlicher Beziehung nach den verschiedensten Richtungen zu bereichern und zu fördern.

Georg Christian Wittstein ist am 25. Januar 1810 geboren zu Hannöversch-Münden, dort in jener lieblichen Gegend, wo die Flüfschen Werra und Fulda zusammentreten, um als „Weser" ihren Lauf nach Norden fortzusetzen. Sein Vater war Johann Diederich Wittstein, Lehrer der Mathematik an der Lateinschule zu Münden. Der Mann hatte 16 Kinder, deren siebentes unser Georg Christian war. Seine Jugend war bei dieser Geschwisterzahl gewifs eine harte. Georg, obwohl schon im 6. Jahre die Lateinschule besuchend, war barhäuptig bis zu seiner Konfirmation. Fufstouren in das 2 Meilen entfernte Kassel durfte er in den Ferien mit einem älteren Bruder nur barhäuptig, allein jeder mit einem Ziegenhainer Stocke (Cornus mascula) ausgerüstet, machen.[1])

Seiner Schulzeit gedachte W. stets mit Vergnügen und unter dankbarer Anerkennung der pädagogischen Umsicht seiner Lehrer. Milde

---

[1]) Diesem Gebote seines Vaters schrieb Georg es zu, dafs er im hohen Alter bei grofser Hagerkeit und eingefallenen Wangen noch sein volles starkes Kopfhaar besafs und auch sein älterer Bruder, als dieser im 59. Lebensjahre starb, noch im vollen Besitze seines Haarschmuckes stand, während ein jüngerer Bruder wegen mehrmaligen Erkrankens auf ärztlichen Befehl frühzeitig eine Mütze bekam und allmählich vollkommen kahl wurde, sodafs er frühzeitig einer Perücke bedurfte.

mit dem rechten Ernste gepart erzeugte in den Schülern Zutrauen und Offenheit. Heuchelei war an der Schule streng verpönt. Nebenlehrer gab es nicht. Die Schüler waren ganz auf ihre eigene Kraft angewiesen; erlaubt war nur, dafs 2 Schüler zusammen arbeiteten, nicht heimlich, sondern mit Wissen des Lehrers. Auch den Eltern und Schülern galt es als Ehrensache, neben dem Schulunterrichte keine Nachhilfe, keinen Hauslehrer zu haben. Die Lernenden wurden frühzeitig an Denken und selbständiges Arbeiten gewöhnt. Fleifs, Offenheit, Wahrheitsliebe waren die Ziele, welche die Lehrer vorhielten, und nach welchen die Schüler mit Anspannung aller Kraft strebten. Eine verschwindende Minderzahl war auf diese Weise gezwungen, sich bald von der Schule loszulösen und einem bürgerlichen Berufe zuzuwenden. Die Mehrzahl prosperierte aber und brachte es zu etwas Tüchtigem. Wie ganz anders ist es an solchen Schulen, an denen man jede freie Regung des kindlichen Wesens unterdrückt, Offenheit für Frechheit ansieht und bestraft, den Hang zum Lügen dadurch fördert und ein Bevormundungssystem ausübt, gegen welches die elterliche Autorität wenig vermag. Gelernt wurde sehr viel; die Schüler konnten von dieser Schule weg an die Universität übertreten. Der Schulplan war aber auch ein anderer, als der jetzige mit den ungebührlich langen Herbstferien. Die damalige Gesamtferienzeit betrug 7 bis höchstens 8 Wochen im Jahre, also zusammen kaum so viel, als jetzt die Herbstferien allein in Anspruch nehmen. Sie waren also verteilt: Ostern 2 Wochen vom Palmsonntag ab, Pfingsten $1/2$ bis 1 Woche, Hundstagsferien 2 Wochen, Michaelis 1 Woche, Weihnacht mit Neujahr $1 1/2$ bis 2 Wochen. Wochenfeiertage gab es einen einzigen im Jahre: den Himmelfahrtstag, welcher für die Jugend dadurch einen besonderen Reiz hatte, dafs man sich bei grauendem Morgen nach dem östlich belegenen Steinbruch begab, um die Sonne aufgehen zu sehen, in der Meinung, an jedem anderen Tage sei der Aufgang minder glänzend. Dabei fahndete man auch nach Himmelfahrtsblümchen (Gnaphalium dioicum), welche aber in der Regel schon seit 14 Tagen zu finden waren und meist nach Himmelfahrt noch reichlicher gefunden wurden.

Die Lehrer waren meistens streng, und Columellae ferulae minaces spielten eine wesentliche Rolle beim Unterricht; sie führten den Haselstock als Zepter in der Hand, legten ihn selten weg und stellten sogar an einen und den anderen besseren Schüler das Ansinnen, sie mit neuen derartigen Stecken zu versehen, zu welcher Ehre sich die Knaben im

kindlichen Eifer herandrängten. Die Stockschläge der verschiedenen Lehrer äufserten eine verschiedene Wirkung. Es hing dies von der Autorität ab, in welche sich die Lehrer den Schülern gegenüber zu setzen verstanden, und die Knaben hatten hiefür ein scharfes Verständnis. Die Schläge der respektiertesten Lehrer, welche diese Züchtigung am seltensten anwendeten, hatten die heilsamste Wirkung, die der Lehrer, welche sie dutzendweise herniederhageln liefsen, imponierten weniger. Auf Rosen gebettet waren damals demnach die Knaben nicht, doch eines nachhaltigen Schadens dieser spartanischen Behandlung erinnerte sich W. in keinem einzigen Falle. Wittstein, dem allerdings das Ausnützen der Zeit angeboren schien, erzählte oft, dafs er und seine Mitschüler mit Hausarbeiten niemals überhäuft gewesen seien.

Wittstein war offenbar ein guter Schüler, allein wegen seiner Jugend durfte er zum öfteren nicht aufsteigen, während ältere, an Fortschritten ihm nicht gleichstehende Schüler die Erlaubnis hiezu erhielten. Das ärgerte schliefslich seinen Vater, der ja selbst Lehrer an der Anstalt war. Als an Ostern 1824 der Rektor aussprach, alle dürften aufsteigen, nur Wittstein wegen seiner Jugend nicht, erklärte sein Vater, dafs er das nicht dulde und seinen Sohn an eine andere Anstalt schicken würde, wenn er nicht selbst Lehrer in Münden wäre. „Unter diesen Umständen kann ich Dich nicht für Göttingen (d. h. dort für die Universität) reif werden lassen“, sagte sein Vater. „Und Du mufst Dich für ein anderes Fach entscheiden; erlerne die Apothekerkunst“, setzte derselbe hinzu. Auf eine solche vollständige Kreuzung seiner Pläne war Georg Wittstein nicht gefafst, am allerwenigsten wäre ihm die Pharmacie in den Sinn gekommen. Er hatte Philologie studieren wollen, wozu er nach dem Urteile seiner Lehrer vorzüglich befähigt gewesen wäre. Die Worte seines Vaters hatten wie ein kaltes Sturzbad auf den Sohn gewirkt. Da aber von einer Widerrede kein Erfolg zu hoffen war, ergab er sich in das Unvermeidliche, und praktisch angelegt, wie er war, prüfte er von seinem Standpunkte aus sofort, ob ein Apotheker etwas Erkleckliches zu lernen habe, und wo denn dessen Studien liegen. Das Resultat dieser Prüfung fiel günstiger aus, als der wifsbegierige Jüngling vermutet hatte. Da war namentlich die Pflanzenkunde, in die er — von einem Lehrer angeregt — bereits einen Blick gethan, welche ihm eine Menge von Wissenswertem zeigte und ihm viel Stoff zum Studium zu bieten schien. Überhaupt hatte er schon das

ganze Gebiet der Naturgeschichte, welches ihm so viele Wunder zeigte, lieb gewonnen, und er hoffte zuversichtlich, dafs sein Interesse daran sich in dem Mafse steigern werde, als er Gelegenheit finden würde, in demselben sich umzusehen.

An Johanni (24. Juni) 1824 sollte Wittstein in die pharmac. Lehre bei Ratsapotheker Riepenhausen in Münden eintreten. Um die Zeit zwischen seiner Konfirmation (Ostern) und seinem Lehreintritt möglichst gut zu verwenden, gestattete der Lehrherr dem künftigen Lehrling, vor- und nachmittags die Apotheke besuchen zu dürfen, um dem Betriebe des künftigen Berufs zuzusehen. Mit dem älteren Lehrling, welcher von 6 Uhr morgens bis spät abends im Apothekengeschäfte anwesend sein mufste, durfte W. vom grauenden Tage bis um morgens 6 Uhr botanische Exkursionen machen. Für ihn — den Neuling — fiel die Ausbeute sehr reichlich aus; der gütige und wohlunterrichtete Provisor Stieren übernahm die Bestimmung der gefundenen Arten. Das Einlegen erforderte stets eine Zeit von mehreren Stunden.

Die Dauer der Lehre war auf 5 Jahre festgesetzt worden. Wittstein hatte einen sehr festen Schlaf, und es ärgerte ihn nicht wenig, dafs er des Nachts die Glocke häufig nicht hörte. Um jeden Preis wollte er diesen tiefen Schlaf mäfsigen. Dazu bedurfte es bei seinem festen Willen gleichwohl einer langen Zeit. Er legte sich anstatt unter die Bettdecke auf dieselbe, um dadurch das Gehörorgan für das Geräusch empfindlicher zu machen und leichter aufzuwachen. Erst mit dem 24. Jahre hatte er über die Schlaftrunkenheit gesiegt, erhob sich von da an jeden Tag früh 4 Uhr (im Hochsommer um 3 Uhr) von seinem Lager und behielt dieses Mittel der Zeitvermehrung bis zu seinem hohen Alter bei. Ein Nachtsitzer ist er nie geworden.

Hatte W. für gehörigen Vorrat an Kapseln, Düten, ausgefütterten Holzschachteln, Tekturen, Signaturen gesorgt, die damals gebräuchlichen Feuerzeuggläschen frisch mit Asbest und Schwefelsäure gefüllt, die Repositorien von Staub gereinigt, den vormittägigen Kellnerdienst in der mit der Apotheke verbundenen Weinstube besorgt etc., so durfte er sich mit Lektüre beschäftigen. Regelmäfsigen theoretischen Unterricht bekam er nie. Dagegen stand ihm die Bibliothek des Lehrherrn zur freien Verfügung, und er machte sich dies in jeder freien Viertelstunde zu nutze. Im Anfang vergriff er sich öfters. So nahm er schon im 1. Lehrjahre Bischofs Lehrb. d. Stöchiometrie vor, war

aber, nachdem er gleichwohl bei seiner beispiellosen Ausdauer damit zu Ende gekommen, so klug wie vorher. Besser ging es ihm schon mit den damals eben erschienenen ersten Bänden des trefflichen Buchnerschen „vollständigen Inbegriffs der Pharmacie“, deren Verständnis ihm keinerlei Schwierigkeit bereitete. Das in der Offizin aufliegende Exemplar der Pharmacopoea Hannoverana bildete ein weiteres Studiumsobjekt. Obgleich W. vor keinem lateinischen Klassiker zurückschreckte, machte ihm ihre Vorrede wegen ihrer eigentümlichen geschraubten Satzbildungen doch zu schaffen, und ebensowenig glatt ging es ab mit den im Texte unter jedem einfachen und zusammengesetzten Mittel befindlichen drei Rubriken vis, usus, dosis: denn über viele darin vorkommende medizinische termini liefs ihn natürlich selbst „der grofse Scheller“ im Stich, und erst ein befreundeter Arzt half ihm zum Verständnis derselben. Unter den vorhandenen botanischen Werken zog ihn zunächst „Willdenows Grundrifs der Kräuterkunde“ an, dessen erschöpfende Terminologie er vollständig auswendig lernte, mit Hilfe deren er dann Roths vortreffliches „Tentamen florae germanicae“ zum Bestimmen der Pflanzen benutzen konnte.

Als seine „freie Zeit“ war „alle 14 Tage der Sonntag“ bestimmt, und zwar davon lediglich die Stunden vormittags von 9—11 Uhr „zum Besuche des Gottesdienstes“ und nachmittags von 2—8 Uhr. Vom Frühjahr bis zum Herbst verwendete W. diese Zeit stets zu botanischen Exkursionen. Ausnahmsweise durfte er bei projektierten gröfseren Gängen schon in aller Frühe das Haus verlassen, kehrte dann um 11 Uhr zurück und verwendete die Zeit nachmittags zum Bestimmen und Einlegen der getrockneten Pflanzen. Hörte W. von einer seltenen Pflanzenart, welche da oder dort vorkommen sollte, so befand er sich an seinem nächsten „Ausgehtage“ gewifs auf dem Wege dorthin. In dem Rothschen Tentamen hatte W. gelesen, dafs der Betula nana das Synonym B. braccenbergensis beigesetzt war. Er suchte sie deswegen auf dem Brackenberge, einem bewaldeten, mit den Mauerresten eines Schlosses gekrönten Hügel. Vergeblich! Die Zwergbirke fand sich nicht. Als er sie aber mehrere Jahre später auf dem Harz fand, klärte sich ihm die Sache dahin auf, dafs jenes Synonym ein Druckfehler war und brockenbergensis heifsen sollte, da sie auf dem Brocken vorkommt.

Viele Zeit mufste W. als Lehrling auf das Trocknen der von den „Kräuterweibern“ gesammelten wildwachsenden Vegetabilien, mehr noch

auf das Abzupfen der Blätter oder Blüten der im Garten gebauten offizinellen Pflanzen Mentha piperita und crispa, Melissa, Salvia hortensis, der Flores Lavendulae, Verbasci etc. verwenden. Er wurde auch selbst ausgesandt, um kurz vor der Heuernte die Samen der Zeitlose zu sammeln oder deren tiefsteckende Wurzelknollen zu graben. Das Anfertigen vieler Zuckerwaren, die damals in den Apotheken gehalten wurden, blieb auch unserem W. nicht erlassen, z. B. überzuckerte Mandeln, Kubeben, Wurmsamen, Gerstenzucker (amorpher Zucker, stark abgedampft und rasch erkältet = Bonbons in gedrehter Form), Chokolade, Morsellen, Rotulae Menthae etc., deren Darstellung in den Geschäftskreis des Defectarius einschlug. Wenn Arzneirechnungen von höherem Betrage (bis zu 2 Thalern herab) nach Neujahr bezahlt wurden, erhielten die Kunden Morsellen, zierlich in Schächtelchen verpackt, Räucherpulver, Räucherkerzchen etc. zum Geschenk. In dem kalten Winter 1829 erfror sich W. bei dieser Beschäftigung, welche er in der kalten Materialkammer vornehmen mufste, die Finger und Hände dergestalt, dafs er nicht blofs Frostbeulen erhielt, sondern diese aufbrachen und eine Menge von offenen Wunden und Rissen die Hände bedeckten. Trotz des dabei aufgetretenen unerträglichen Juckens und oft heftiger Schmerzen durften die Obliegenheiten nicht unterbrochen werden; der Eifer verbot ihm überdies, um einen Geschäftsurlaub nachzusuchen.

Einmal während W.'s Lehrzeit kam eine Kommission, um die Apotheke der Revision zu unterwerfen. Eine vertrauliche Mitteilung des Bärenwirts verriet dem Herrn Apotheker Riepenhausen spät abends die Ankunft des Herrn Hofrats Fr. Stromeyer aus Göttingen und dessen damaligen Assistenten Wackenroder, nachmaligen Professors in Jena. Das genügte, dafs alles zusammen half, an jenem Abend und am andern Morgen abzuwischen und zu rüsten. Man verfehlte bei dieser Vorbereitung nicht, blaues Lackmuspapier in den Spiritus nitri dulcis zu tauchen, wobei es, wie nicht anders zu erwarten war, rot wurde. Um dies zu verdecken, fügte man eine kleine Portion kohlensaures Kali hinzu, schüttelte den Spiritus heftig damit durch und filtrierte ihn. Die saure Reaktion hatte er verloren. Morgens 8 Uhr erschien der Hofrat Stromeyer mit Wackenroder und einem Famulus, Lottmann, welcher einen gewaltigen Reagentienkasten unter dem Arme trug. Fast gleichzeitig fand sich der Stadtphysikus und ein Protokollführer ein. Zu den in der Offizin geprüften Präparaten ge-

hörte richtig auch der verhängnisvolle Spiritus nitri dulcis. Stromeyer tauchte eigenhändig einen Streifen Lackmuspapier in denselben und gab — wegen der neutralen Reaktion Verdacht schöpfend — seinem Famulus den Auftrag, einen Teil des Präparats einzudampfen. Als Str. denselben erblickte, sagte er: in den Spiritus ist ein kohlensaures Alkali geworfen worden. Dagegen liefs sich nun nichts sagen, und es scheint, dafs der Betrug in das Protokoll aufgenommen wurde. Man hätte freilich nicht abstumpfen und, wenn die saure Reaktion getadelt worden wäre, fragen sollen, wie denn das dauernd zu verhindern wäre. Eine befriedigende Antwort wäre wohl nicht erfolgt, da die Aufbewahrung über einer Prise neutralen weinsauren Kalis noch nicht erdacht war. Neu war dem Herrn Hofrat das in dieser Feinheit erst kurz vorher in einer Mühle in Tirol hergestellte Ferrum alcoholisatum. Er zeigte nicht übel Lust, es zu verwerfen, da der Assistent bemerkt haben wollte, es widerstehe mehr als zulässig der Einwirkung der Säure; schliefslich fand es aber doch Gnade vor den Richtern, und Str. bat sich etwas davon für seine Sammlung aus, was man stets für eine Ehre hielt. Da Stromeyer Chemiker und nicht Pharmakognost war, beging er in der Beurteilung von Droguen und galenischen Präparaten hier und da einen Irrtum und das Unrecht, etwas zu tadeln, was nicht tadelnswert war. Der dadurch Kompromittierte wagte oft nicht zu widersprechen. Als er aber das ätherische Kümmelöl für gefälscht erklärte, rifs dem Apotheker doch die Geduld, da es in dem Laboratorium der Apotheke selbst destilliert worden war. Im Gefühle seines Rechts versicherte der Apotheker, dafs es echt sei. Auf Stromeyers wiederholten Zweifel sagte der Apotheker erregt: „Wenn Sie das behaupten, so mufs ich Ihre Urteile für wertlos erklären.“ Diese Entschiedenheit hatte den gewünschten Erfolg. Stromeyer visitierte ruhig weiter und begab sich dann in die verschiedenen übrigen Räume: Material- und Kräuterkammer, Keller, Laboratorium etc. In letzteren wurde die Blindheit der Fensterscheiben, welche allerdings einen hohen Grad erreicht hatte, sanft getadelt. Um 12 Uhr mittags war die Revision, obgleich nichts Wesentliches übergangen war, zu Ende. Der auf diese Visitation ergangene Regierungsbescheid lautete günstig dahin: das Resultat der Revision sei im ganzen ein gutes gewesen. Gastereien fanden bei den Visitationen im Hannoverschen nicht statt; sie waren gesetzlich verpönt. Münden hatte und hat noch jetzt zwei Apotheken. Die zweite Apotheke verdankte ihr Entstehen der westfälisch-fran-

zösischen Zeit, in der viele derartige Apotheken infolge der Erwerbung eines „Patents“ auftauchten und daher gegenüber den auf Realrecht basierten Apotheken „Patent-Apotheken“ hiefsen. Mit der Vertreibung der Franzosen und Wiederherstellung der früheren hannoverschen Zustände mufsten auch die Patent-Apotheken eingehen. Nur die Mündensche wurde davon ausgenommen. Und warum? Weil deren Besitzer ein Bruder des am englischen Hofe angestellten Hofpredigers war und dieser solche Gunst für seinen Bruder zu erwirken gewufst hatte. So sehr hatte damals einerseits die französische Occupation, anderseits die englische Personalunion in das Herz Deutschlands hereingereicht! Für die Stadt Münden waren zwei Apotheken zu viel, da ein Teil des oberen Amtsbezirkes Ärzte und Apotheken in Kassel aufsuchten; und im Unteramte ein paar Ärzte Hausapotheken hielten. Deswegen reichte Herr Riepenhausen ungeachtet mehrerer früher abgewiesener Petitionen Anderer ein Gesuch um Errichtung einer Filialapotheke in dem zwei Stunden entfernten Städtchen Hedemünden ein, wurde von dem dortigen Magistrat unterstützt und bekam die Konzession. Dies geschah im vierten Jahre von W.'s Lehre. W. wurde nun dazu ausersehen, dem Verwalter der Filiale alle vierzehn Tage zu einem Ausgehtage zu verhelfen. Den Weg dahin und zurück legte W. stets zu Fufs zurück, den Rückweg nicht selten spät abends bei schlechtestem Wetter, auch mitten in der Nacht, ohne Regenschirm, der ihm nicht zur Verfügung gestellt wurde, und dessen Besitz ihm damals noch ein Luxus schien.

Da am Schlusse des vierten Lehrjahres von einer Übernahme eigentlicher Laboratoriumsarbeiten durch W. immer noch keine Rede war, glaubte W. einen dahin zielenden Antrag stellen zu müssen, dem nach einigem Bedenken auch dadurch entsprochen wurde, dafs einer der beiden Gehilfen, welche bisher in der Rezeptur und Defektur abgewechselt hatten, aus dem Geschäfte trat, der verbleibende die Rezeptur ausschliefslich, W. die Defektur allein übernahm und ein neuer Lehrling an W.'s Stelle trat. W. konnte nun — der vielen mechanischen Handarbeiten ledig — viele Zeit auf das Studium wenden, er nahm mit Ernst auch die Sprachstudien wieder auf. Über seine Laboratoriumsarbeiten führte er regelmäfsig ein Privattagebuch, was er auch in der Folge so gehalten hat. Jüngeren Fachgenossen riet er stets die Führung eines Tagebuchs an als etwas, was grofse praktische Vorteile gewähre.

Einen Unglücksfall aus jener Zeit, welcher nur an W. selbst hinausging, müssen wir hier zum Wohle der jüngeren und älteren Fach-

genossen registrieren. Er ereignete sich bei der Darstellung des oleum Terebinthinae sulfuratum.[1]) W. war damit beschäftigt, das corpus pro balsamo in Terpentinöl zu lösen, welche Operation wahrscheinlich wegen Anwendung von allzuwenig Leinöl und zu grofser Erhitzung nicht rasch von statten ging, und erhitzte dasfelbe auf offenem Kohlenfeuer so stark, dafs der Inhalt des dreifüfsigen irdenen Topfes (Kachel) zu kochen begann. Die Dämpfe fingen Feuer, die Masse entzündete sich ebenfalls und stieg über. Um noch etwas davon zu retten, fafste W. den Topf mit der linken Hand am Griffe, um ihn vom Feuer wegzubringen. Dabei flofs die brennende Masse über die Hand W.'s, und — vielleicht auch der Römer Mucius Scävola hätte den Topf zur Erde fallen lassen! Die Folgen dieser Verbrennung machten W. furchtbare Schmerzen und erlegten ihm eine zehntägige Unthätigkeit auf. Die Spuren der Verbrennung der Hand nahm W. 60 Jahre später mit ins Grab.

---

[1]) Da Verbrennungen bei der Herstellung dieses in der Veterinärpraxis in manchen Gegenden noch häufig verwendeten wirksamen Präparates häufig vorkommen, finde ich mich veranlafst, zu Nutz und Frommen anderer noch einige Worte über dieses Präparat hier beizusetzen. Die Verbrennung geschieht seltener beim Lösen des corpus pro balsamo in Terpentinöl, als bei der Lösung des Schwefels im Leinöl. Der sonst so umsichtige W. hatte in unbegreiflich fahrlässiger Weise nach Zusatz des so leicht entzündlichen Terpentinöls die Erhitzung bis zum Kochen über freiem Feuer fortgesetzt. Dieses Wagestück wird wohl seltener vorgekommen sein. Die Vorschriften geben meistenteils ein zu hohes Verhältnis des S. zum Leinöl an. Dabei gelatiniert die Masse und wird in Terpentinöl nahezu unlöslich. Freies Kohlenfeuer fördert die Arbeit. Allein man arbeite stets in einem nur zum zehnten, höchstens achten Teile erfüllten, mit Handhabe versehenen irdenen Gefäfse bei hellem Tageslicht, um den Beginn des Steigens ganz genau beobachten zu können. Sobald dieses eintritt, wird das Gefäfs vom Feuer genommen und die heftige Einwirkung unter stetem Rühren mit einem Holzstabe abgewartet. Ist nun bereits eine Masse entstanden, wovon eine Probe in kaltem Terpentinöl nicht vollständig löslich erscheint, so erhitzt man (bei 60,0 S auf 300,0 Oleum Lini) noch einmal mit 100,0 Oleum Lini, bis ein in kaltem Terpentinöl lösliches Präparat entstanden ist. Auf dieses corpus pro balsamo wird alsdann nach einiger Abkühlung die vorgeschriebene Menge des Terpentinöls gegossen und ohne weitere Erwärmung so lange umgerührt, bis die schön braunschwarze, durchsichtige Lösung entstanden ist. Wegen der Entwickelung der stinkenden Gase arbeite man womöglich unter freiem Himmel an einem regenfreien Tage.

Als W. gegen das Ende seiner Lehrzeit die Erlaubnis erhielt, gröfsere Touren zu machen, war seinem Pflanzensammeleifer weitere Nahrung geboten. Er besuchte den $3^1/_2$ Meilen von Münden entfernten Meifsner, wo er zu seiner grofsen Freude zum erstenmal eine Pflanze fand, deren Artenname an die pflanzenreiche Alpenregion erinnert (Ribes alpinum L.). W. besuchte die dortigen Kohlengruben, überschritt die grofse Hochebene des abgestumpften Kegels, genofs vom Schwalbenthal und der durch ihre Basaltblöcke merkwürdigen Kitzkammer-Grotte aus die prächtige Aussicht, stieg in das fruchtbare Werrathal hinab nach Allendorf, wanderte zu der schönen Ruine des Hanstein u. s. f. Der Meifsner birgt ein grofses Lager fossiler Brennstoffe, und zwar in allen Abstufungen von der reinsten Pech- und Glanzkohle bis zum bituminösen Holze. Hauptkonsument derselben war zu jener Zeit Kassel, wo es damals fast kein Haus gab, welches diese Kohlen nicht verwendet hätte, deren Geruch sich daher in allen Strafsen bemerklich machte.

Nachdem W. im letzten Abschnitt seiner Lehrzeit die Rechte eines Gehilfen genossen und vom Gesinde mit dem Titel „Herr W.“ angesprochen war, meldete er sich zur Gehilfenprüfung beim Stadtphysikus. Dieser aber eröffnete ihm, es bedürfe deren nicht, da er ihn seit 5 Jahren beobachtet und die Ueberzeugung gewonnen habe, dafs W. die erforderlichen Kenntnisse reichlich besitze. Dies wurde auch sofort schriftlich dokumentiert.

Wenn W. auf seine lange Lehrzeit zurücksah, gedachte er stets mit Dank der „vortrefflichen Familie Riepenhausen“, sowohl der längst heimgegangenen Eltern, als der Söhne und Töchter.

Nach fast sechsjährigem Aufenthalte im Hause R. nahm W. zu Ostern 1830 eine Gehilfenstelle in Klausthal an, wohin er zu Fufs auf dem Umwege über Hannover und Hildesheim wanderte. In Salzgitter besuchte er den tüchtigen Herrn, unter dessen Gehilfenzeit in Münden er die Lehre begonnen hatte (Stieren). Dieser war nunmehr technischer Direktor der dortigen chemischen Fabrik. Sie besteht jetzt nicht mehr, genofs aber damals eines berechtigten guten Rufes und war eine würdige Rivalin der Schönebecker Fabrik. Zu ihren Eigentümlichkeiten gehörte, dafs die verschiedenen Operationen nicht in einem oder ein paar grofsen Gebäuden vorgenommen wurden, sondern dafs jeder gröfsere Fabrikationszweig in einem eigenen für sich abgeschlossenen Hause oder Häuschen betrieben wurde. Da gab es ein Haus, wo Knochen destilliert,

Beinschwarz und Tieröle gewonnen wurden, je eines für kohlensaure Magnesia, Essigsäure, Salzsäure, Bernsteinsäure (und Bernsteinkolophonium), Aether, Jalapenharz. Diese Häuser, von denen einige kaum mehr als Bretterbuden waren, stiefsen nicht dicht aneinander, sondern es befand sich zwischen allen ein breiter freier Raum. Der Grund zu dieser Bauweise lag wahrscheinlich in der Absicht, eine Kollision der Arbeiten zu vermeiden und die Gefahr eines Brandes zu mindern, da sich der Herd eines solchen leichter auf die Ursprungsstelle beschränken liefs.

Klausthal machte keinen günstigen Eindruck auf W. Die meisten Häuser waren mit Schindeln gedeckt, die Thüren niedrig, die Strafsen unregelmäfsig, das Pflaster fehlte oder war holperig, kurzum eine echte Bergstadt, vollständig offen, ohne Mauern und Türme. Fremdartig klang dem Niedersachsen Wittstein der schleppende, halb singende obersächsische Dialekt, ein Erbstück der vor Jahrhunderten eingewanderten Bergleute. Abgesehen von den technischen Ausdrücken des Berg- und Hüttenwesens, in dessen Oberharzer Zentrum sich W. nun befand, enthält der dortige Dialekt noch manche andere ungewöhnliche Bezeichnungen, z. B. Ficke für Tasche, daher Fickengeld statt Taschengeld. Die in den Pochwerken („Puhrichs") beschäftigten Knaben, ein mutwilliges Volk, riefen dem Fremden, welchen sie vergeblich angebettelt hatten, spottweise nach: „Der Herr hat Stroh in der Fick". Rein bergmännischer Ausdrücke bedienen sich dort auch andere Gewerbsleute: Der Maurer z. B. geht nicht an die Arb't, sondern er fährt an, die Leiter nennt er Fahrt, Hammer, Kelle und anderes Handwerkszeug „Gezähn". Dieser oberharzische Bergmannsdialekt ist aber keineswegs über den ganzen Oberharz verbreitet. Fast in jeder der 6 Bergstädte spricht man anders und dann mehr dem Plattdeutschen sich nähernd oder, wie z. B. in dem Dorfe Lerbach, ganz plattdeutsch. Dieses Waldarbeiter-Dorf ist auch in anderer Hinsicht merkwürdig: Es nimmt in einem engen Thale eine Länge von einer halben Meile ein; die Leute vermischen sich nicht mit der Umgebung, sondern heiraten stets unter einander, wodurch eine gewisse Degeneration einreifst, welche sich in der grofsen Verbreitung von Kröpfen, in Kakerlaken und Kretins kundgibt. Lerbach ist der Hauptsitz der Schindelmacher, und einer derselben, welcher während der westfälisch-französischen Zeit die stellvertretende Funktion eines Gemeindevorstands bekleidete, unterschrieb sich zu Wittsteins Zeit „Maire adjoint, „mithin auch" Schindelmacher.

Die Klausthaler Apotheke, die einzige in einer Stadt von damals 11 000 Seelen, war ein frequentes Geschäft, in welcher aufser dem Vorstande Herrn Rethe 2 Gehilfen und 2 Lehrlinge sich in die Geschäfte teilten. Dabei fehlte es nicht an freier Zeit für W., teils die Gegend mit ihren Pflanzen- und Mineralschätzen genau kennen zu lernen, teils durch Selbststudium sich Kenntnisse namentlich in der Mineral-Chemie anzueignen. Auf letztere verlegte sich W. namentlich von da an, wo er sich durch seine übermäfsig anstrengenden Fufstouren im Harze den Typhus zugezogen, welcher ihn zwei volle Monate aufs Krankenlager warf und hierauf noch einen ganzen Monat zur Rekonvaleszenz kostete. Wieder genesen beschränkte sich W. darauf, in die Bergwerke hinabzusteigen und die tiefe Wasserstrecke zu Schiff zu befahren. Auf Nachmittagsspaziergängen durchwanderte er die Pochwerke und verweilte zu verschiedenen Malen in der Frankenscharner Silberhütte, um der Scheidung des Bleies vom Silber auf dem Treibherde beizuwohnen. W. beobachtete bei dieser Gelegenheit, dafs die damals über diesen Prozefs kursierenden Abbildungen falsch sind, in denen die Flamme des Brennmaterials über die Fläche des Herdes, vielmehr des darauf befindlichen flüssigen Metalls sich hinziehend erscheint. Dies ist verkehrt: denn wäre es so, so würde ja der beabsichtigte Prozefs der Oxydation des Bleies rückgängig werden, vielmehr gar nicht eintreten. Der Treibherd erhält vielmehr die zur Schmelzung des Metalls erforderliche Hitze durch 2 Flammenfeuer zur Rechten und Linken des Herds, von diesem selbst durch schwaches, dünnes Mauerwerk getrennt. Das Brennmaterial besteht in Bündeln von Tannenzweigen, und der Abzug der Verbrennungsgase findet unmittelbar durch den Schornstein statt. Zwischen den beiden Feuern vor dem Ofen steht ein Arbeiter, welcher das entstandene geschmolzene Bleioxyd (Lithargyrum) in die immer mehr vertieften Einschnitte der Ofenwand ablaufen läfst, sodafs schliefslich neben ihm ein Haufen von erstarrter Glätte sich ansammelt. Wenn alles Blei oxydiert und abgeflossen ist, erscheint das zurückgebliebene Silber mit blendendem Glanze, welcher als Silberblick bezeichnet wird, obgleich er kein vorübergehender ist und sich erhalten würde, wenn man ihm Zeit dazu liefse. Um aber das edle Metall so rasch als möglich vom Herde zu entfernen, wird die grofse Haube, womit er bis jetzt verschlossen war, aufgezogen und von oben heifses Wasser auf das geschmolzene Silber gegossen, wodurch es erstarrt und nun in Einem Stück als Platte herausgenommen werden kann. Ganz

frei von Blei ist dasselbe aber noch nicht; die weitere Reinigung geschieht nicht in der Silberhütte, sondern im Klausthaler Münzgebäude, und zwar in Kapellen, welche aus ausgelaugter Holzasche gefertigt sind, unter der Muffel. Bei diesem Prozesse zeigt die Fläche des flüssigen Silbers die Farben des Regenbogens, und der Rest des Bleies zieht sich in die Kapelle ein.

Zu W.'s chemischen Kenntnissen wurde die Grundlage erst in Klausthal gelegt. Auf der einen Seite hatte er Gelegenheit, praktisch von Hüttenleuten zu sehen und zu lernen, was vielen nicht gegönnt ist, auf der anderen Seite stand ihm die Benutzung der gut ausgestatteten Bibliothek der Apotheke offen. Am meisten beschäftigte ihn das Studium der damals neuesten Auflage von Berzelius' Chemie. Die bloſse Lektüre dieses umfangreichen Werkes befriedigte W. nicht. Er versprach sich mehr Erfolg von einem schriftlichen Auszuge, und bald hatte der rastlose Jüngling das Vergnügen, das Berzeliussche Lehrbuch in 4 kleinfingerdicken Oktavheften im Auszug zu besitzen. Um neben der Theorie auch in der Praxis vorzuschreiten, schaffte er sich von seinem mageren Gehilfensalär die eben erst erschienene 2. Auflage von Heinrich Roses analytischer Chemie an, dann einen Reagentienkasten mit den zur Analyse nötigen Utensilien. Und nun benutzte W. alle freie Zeit, bei schlechtem Wetter den ganzen Ausgehtag, um die von seinem Kollegen gemachten Mischungen zu analysieren und zu enträtseln. Er ruhte nicht, bis er auf Grund der Anweisungen von Heinrich Rose zusammengesetzte Gemenge aller Art zu zerlegen gelernt hatte.

Nach zweijährigem Aufenthalte in Klausthal suchte und fand W. im Herbst 1832 eine Gehilfenstelle in Güstrow in Mecklenburg bei Apotheker Holbrandt. Auf der Reise dorthin besuchte er Hamburg, dessen Sehenswürdiges ihn 8 Tage fesselte. In Güstrow herrschte damals die Cholera, wodurch W. Tag und Nacht sehr beschäftigt war, bis die Epidemie nach 2 Monaten erlosch. Die Apothekenrevision brachte ihm eine improvisierte Prüfung durch den Physikus, welcher eingehende Kenntnisse in Chemie und den übrigen naturwissenschaftlichen Fächern hatte. Im Sommer lernte er hier die Sumpf- und Meerstrandsflora kennen und freute sich über die Auffindung ihm bisher ganz fremder Pflanzenarten, z. B. Stratiotes aloïdes, Vallisneria spiralis, Hottonia palustris, Hydrocharis morsus ranae, Utricularia-, Potamogeton-, Carex-Arten. Wittstein wagte sich nun auch an Kryptogamen, welche nach Wallroths Flora cryptog. Germaniae zu bestimmen ihm viel Mühe

machte. In Güstrow nahm W. Unterricht in der englischen Sprache und hatte bereits in einem Vierteljahre so viel Kenntnisse sich angeeignet, als zum Verständnis der wissenschaftlichen Zeitschriften notwendig war.

Zu Ostern 1834 nahm W. die Stelle eines Rezeptars in der Ratsapotheke zu Hannover an, einem grofsem Geschäfte, in welchem 4 Gehilfen und 4 Lehrlinge beschäftigt waren und alle vollauf zu thun hatten. Da gab es keine Nacht, in welcher der Jourhabende ungestört blieb. Der damalige Verwalter der Ratsapotheke war Herr Bossell. Grofses Interesse nahm W. an den Unternehmungen, welche ein industrieller Kopf, Egestorf, zum Wohle seiner Mitbürger ins Leben rief. Der Familie Egestorf verdankte damals die Stadt Hannover ihren industriellen Aufschwung. Das Vorkommen mehrerer halophiler Pflanzen an einem beschränkten Orte der Umgebung, wie Glaux maritima, Salsola- und Salicornia-Arten, liefsen auf ein kleines Salzlager schliefsen; die angestellten Bohrungen bestätigten die Vermutung und Egestorf errichtete daselbst eine Saline. In der Eilenweide, einem schönen Buchenwalde, welcher die Stadt in einem weiten Bogen umgibt, fand W. zu seiner Freude mehrere interessante Pflanzen, wie Ilex Aquifolium und Pyrola umbellata.

Nach der Hannoverschen Apothekerordnung wurde kein Pharmaceut vor Vollendung des 25. Jahres zum Staatsexamen zugelassen. Universitätsstudien waren nicht ausdrücklich verlangt. Da W. alle formellen Vorbedingungen erfüllt hatte, wartete er nur den 25. Januar 1835 ab, um sich zur Prüfung anzumelden. Der damalige Chef des Medizinalwesens und der pharmaceutischen Examinationskommission, Ober-Medizinalrat Lodemann, bei welchem W. den ersten Besuch machte, um zur Prüfung zugelassen zu werden, entgegnete nach Anhörung von W.'s Anliegen, er sehe gern, dafs der Kandidat wenigstens ein halbes Jahr auf einer Universität gewesen sei, weil nicht in jeder Apotheke Gelegenheit und Zeit zur gründlichen Aneignung der nötigen naturwissenschaftlichen Kenntnisse zu finden sei. Nachdem W. schüchtern die Hoffnung ausgesprochen hatte, er dürfte vielleicht doch genügen, stellte er sich auch den beiden anderen Prüfungskommissionsmitgliedern, Hofapotheker Brande und Bergkommissär Gruner, Vorstand der s. g. privilegierten Apotheke, vor. Bald begann die Prüfung in der Hofapotheke mit der Darstellung eines Präparates und zweier qualitativen Analysen, worunter eine organische. Herr Brande war hiebei beständig zugegen. Weitere Aufgaben bestanden in schriftlichen Berichten

über jede dieser Analysen und einer schriftlichen Ausarbeitung über die Salze im allgemeinen und die Schwefelsalze im besonderen. Dann folgte als Schlufsakt die mündliche Prüfung im Hause des Herrn Gruner. Dieser prüfte aus der Pharmakognosie und Botanik, Brande aus der reinen und pharmaceutischen Chemie, Lodemann liefs einige Artikel aus der Pharmakopöe übersetzen und fragte nach der Dosenlehre bezüglich mehrerer heroischer Medikamente. Die Fragen waren sämtlich deutlich gestellt und waren besonders aufs Praktische gerichtet. Nach Beendigung der mündlichen Prüfung, welche dritthalb Stunden gedauert hatte, mufste W. abtreten. Nach einer Viertelstunde wurde er herbeigerufen und ihm verkündigt, dafs er bestanden sei, und nach Erlegung der schon bereit gehaltenen 20 Thaler durfte sich W. entfernen. Er hatte die I. Note bekommen, wodurch er nicht nur die Erlaubnis erhalten hatte, einer Apotheke vorzustehen, sondern auch Lehrlinge zu halten und gerichtliche chemische Untersuchungen und botanische Bestimmungen vorzunehmen.

Seit Jahren hatte W. aus dem verbreiteten Buchnerschen Repertorium für Pharmacie von dem Bestehen des „pharmaceutischen Instituts[1]) in München" Kenntnis gehabt. Dorthin stand sein Sinn. Er hegte ernstlich den Wunsch, diesem wohl renommierten Institut eine Zeit lang als Mitglied anzugehören. Um dem Schauplatze seiner künftigen Thätigkeit unter Buchners Leitung näher zu kommen, nahm W. zu Ostern 1835 eine Gehilfenstelle in der Engelapotheke des Herrn Klattenhof in Frankfurt a. M. an, wo er den Sommer über blieb und im Oktober nach München zog. Diese weite Reise machte W. zu Fufs über Darmstadt, Mannheim, Schwetzingen, Heidelberg, Stuttgart, Ulm, Augsburg, teilweise bei schlechtem Wetter. Die Aufnahme, welche W. bei Herrn Hofrat Dr. Andr. Buchner und bei dessen ältestem Sohne Ludwig Andreas,[2]) welcher sich zunächst der Pharmacie gewidmet und eben erst das Apotheker-Staatsexamen gemacht hatte und sich von da ab dem Studium der Medizin widmete, fand, war eine sehr freundliche, ja herzliche. W. lernte bei dieser Gelegen-

---

[1]) Gegründet von Hofrat und Professor Dr. Andreas Buchner, dem verdienten Vater des noch an der Universität München rastlos wirkenden Ober-Medizinalrats Professor Dr. Ludwig Buchner.

[2]) Der eben genannte Ordinarius und jetzt nahezu Senior der medizinischen Fakultät Ober-Medizinalrat Dr. Ludwig Andr. Buchner in München.

heit den auf der Durchreise begriffenen schwedischen Professor Dahlström aus Stockholm kennen. Herr Professor Buchner erkundigte sich nach W.'s bisherigem Studiengange. Er gab seine Freude darüber zu erkennen, dafs W., ohne vorher eine Universität besucht zu haben, die Staatsprüfung für Hannover abgelegt habe, und setzte hinzu „um so mehr", da er aus W.'s erst jetzt erfolgendem Übertritt zur Universität folgere, dafs es diesem um weitere Ausbildung und Erwerbung wissenschaftlicher Kenntnisse ernstlich zu thun sei. Als Herr Professor Buchner im Laufe des Gesprächs erfahren hatte, dafs W. ein eifriger Botaniker sei, erbot er sich in seiner Herzensgüte, W. an einem der nächsten Abende bei dem Professor der Botanik, Herrn Hofrat v. Martius, einzuführen, welche Mitteilung W. mit gröfstem Danke entgegennahm. Bei der Immatrikulation war in jener Zeit neben dem Rector magnificus stets ein hoher Polizeibeamter (1835 Herr v. Braunmühl) zugegen, welcher trotz der Einrede des humanen Rektors Dr. Wiedemann manchen jungen Mann als der Demagogie verdächtig ausschlofs! W. inskribierte sich auf Chemie, Pharmacie und Repetitorien für alle Teile der Chemie und Pharmacie bei Buchner, medizinische Botanik bei Martius, Physik bei Siber, Mineralogie bei Fuchs und Zoologie bei Wagner. W. war ohne jedes Vermögen von zu Haus; er mufste daher stets mit Mangel kämpfen, da sein Wissensdurst ihm manche Ausgabe auferlegte, welche er nur dadurch bestreiten konnte, dafs er sich jeden Luxus versagte, ja es oft an dem fehlen lassen mufste, was andre zu des Leibes und Lebens Nahrung für geradezu unentbehrlich ansahen. Zu Herrn Hofrat Buchner hatte W. sofort ein solches Zutrauen gefafst, dafs er keinen Augenblick zögerte, ihm seine bedenkliche pekuniäre Lage zu gestehen. Buchner würdigte dieselbe vollkommen, er sprach W. Mut zu, liefs diesen in seine Inskriptionsliste einschreiben, verzichtete auf jegliches Honorar und gestattete W., während der Freistunden sich im chemischen Laboratorium mit wissenschaftlichen Untersuchungen zu beschäftigen. So war W. in der Lage, die vom Hofrat Martius aus Brasilien mitgebrachte und ihm zur chemischen Untersuchung überlassene Wurzel von Aristolochia antihysterica analytisch vorzunehmen. Hofrat Buchner, der Sohn eines Münchener Kunstgärtners, war ein Mann von umfassendem Wissen, ein Pharmacie-Professor, wie er sein soll. Aus der praktischen Schule der Pharmacie hervorgegangen, auch ein Jahr lang Zögling des pharmaceutischen Instituts von Trommsdorff in Erfurt, wurde er bald Vorstand des allgemeinen

Krankenhauses in München und im Jahre 1818 als Professer der Pharmacie nach Landshut berufen. Im Jahre 1826 siedelte er mit der Universität nach München über, war bald ein hervorragendes Mitglied der medizinischen Fakultät, häufig Dekan derselben, Senator und 1842/43 Rector magnificus der Universität. Von unverwelklichem Ruhme sind zwei Werke dieses Gelehrten: das Repertorium für die Pharmacie und der Inbegriff der Pharmacie in ihren Grundlehren und praktischen Teilen. In der Redaktion des ersteren wurde Herr Hofrat Buchner bald von seinem Sohne, dem hochverdienten dermaligen Ober-Medizinalrat und Professor der Pharmacie, sowie von Wittstein unterstützt. Vom 45. Band an enthält jeder Band Originalaufsätze von Wittstein oder Übersetzungen desselben aus andern Fachschriften, den 80. Band hat L. A. Buchner mit W. zusammen, den 90. Band, den 100., 110. und ein Generalregister über die 100 Bände Wittstein allein herausgegeben. Später hat L. A. Buchner das neue Repertorium in vergröfsertem Format noch lange fortgesetzt, bis dessen zunehmende Berufsaufgaben, das Wachsen der Universität und der Schülerzahl, die Menge der gerichtlichen chemischen Untersuchungen für mehrere Regierungsbezirke ihn die Zeit nicht mehr finden liefsen, die Redaktionsgeschäfte fortzuführen.

„Der Inbegriff der Pharmacie“ wurde von Buchner sen. anfangs der zwanziger Jahre begonnen, ist aber wegen Überhäufung desselben mit amtlichen Arbeiten unvollendet geblieben. Die Buchners gewandter Feder unmittelbar entsprossenen Bände sind von klassischem Wert und zeugen von grofser Fachliebe und trefflicher Stylistik.

Gehen wir in dieser Skizze von dem rein theoretischen Gebiete auf das praktische über, so begegnen wir gleichfalls einer Fülle hervorragender Leistungen Buchners, von denen aber manche nicht so, wie sie es verdienen, gewürdigt worden sind. Daran ist aber nur B.'s grofse Bescheidenheit schuld. Eine neue Beobachtung oder Entdeckung gehörig auszunutzen, sein Prioritätsrecht gegen unberechtigte Ansprüche andrer geltend zu machen oder sich gar vorzudrängen, lag ihm vollständig fern. Ein paar schlagende Fälle mögen hervorgehoben werden: Buchner ist der Entdecker des Salicins, nicht der Franzose Leroux; Buchner, nicht Reichenbach, ist der Entdecker des Paraffins; Buchner (nicht Brandes oder Redtenbacher) ist der Entdecker des Acroleïns (s. Wittsteins Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharmacie Bd. XV. S. 444). Nicht blofs Liebig, sondern auch Buchner

hatte das Brom bereits fix und fertig im Schranke stehen, als Balard die Welt damit überraschte und den Ruhm der Entdeckung allein davontrug.

Unter den studierenden Pharmaceuten hatte sich auf Buchners und seines damaligen Assistenten Herbergers Anregung seit mehreren Jahren ein wissenschaftlicher Verein — der erste derartige auf Universitäten — gebildet, welcher wöchentlich ein- bis zweimal in dem freundlichen Buchnerschen Hause (Karlstrafse No. 40) zusammenkam. Die Mitglieder, denen sich W. sofort anschlofs, wechselten mit mündlichen und schriftlichen Vorträgen ab. Eine Geschäftsordnung sorgte für pünktliche Befolgung der Statuten, und es herrschte viele Jahre hindurch ein reger, wissenschaftlicher Eifer. Selbst Preisfragen wurden gegeben. Die für das Studienjahr 1835/36 gegebene lautete: „Versuche über die Einwirkung von Ammoniak und Ammoniaksalzen auf unlösliche Oxyde und Salze". W. war schnell entschlossen, sich zu beteiligen — dank der Munifizenz Buchners, dessen Laboratorium zu wissenschaftlichen Arbeiten benutzen zu dürfen. Bei der Schlufsfeier des Studienjahres seitens des Vereins studierender Pharmaceuten erlebte W. die doppelte Freude, dafs vom Ehrenvorstande des Vereins, Herrn Hofrat Buchner, Wittsteins Bearbeitung der Preis zuerkannt wurde, und dafs dieser die Ehre hatte, einige Früchte seiner übrigen wissenschaftlichen Thätigkeit vortragen zu dürfen.

Da W. nicht einmal zur Bestreitung seiner auf das Notwendigste eingeschränkten Lebsucht eine Unterstützung von zu Haus zu erwarten hatte, legte er sich auf das Docieren und Unterrichten solcher jungen Leute, die vor dem Examen standen und sich noch nicht fest genug fühlten, um mit Selbstvertrauen der Approbation entgegenzugehen. Doch die dringendsten Sorgen waren überwunden, als W. am 1. Januar 1837 von Herrn Hofrat Buchner mit der Stelle des Assistenten und Präparators am pharmaceutischen Institut betraut wurde. Vorher hatte er noch einen Anfall der Cholera durchzumachen, welche asiatische Geifsel im Spätherbst 1836 der Stadt München ihren ersten Besuch abstattete. Die Doppelstellung als Assistent und Präparator gab stets vollauf Beschäftigung; fatal war nur, dafs der Geschäftsgang der kleinen chemischen Fabrik auch in der Lehr-Ferienzeit keine mehrtägige Pause gestattete. In der That war W. während der 12 Jahre seines Verharrens in dieser Stellung nur einigemal je ein paar Tage abwesend gewesen, wenn ihm geglückt war, einen tüchtigen unter den Pharmaceuten, welche zu ihrer

Ausbildung im Laboratorium arbeiteten, zur Vertretung zu gewinnen. Auf der andern Seite waren dies die Jahre, in welchen W. bei seinem aufserordentlichen Fleifse in der Praxis und in neuen Untersuchungen geradezu Erstaunliches leistete. Die damals in der Darstellung chemisch-pharmaceutischer Präparate von ihm gemachten zahlreichen Erfahrungen hat W. in seiner „Präparatenkunde“ zum Gemeingute Aller gemacht, und gewifs kann man heute dem Pharmaceuten, der das pharmaceutische Laboratorium noch hoch hält, kein besseres Handbuch für das Laboratorium empfehlen. Alle guten Ratschläge und Winke, welche W. für die Darstellung chemischer Präparate gibt, sind von ihm geprüft und bewährt gefunden, viele von ihm selbst entdeckt. Ungeachtet dieser anhaltenden und vielfältigen Beschäftigungen wufste W. doch immer so viele Zeit zu erübrigen, um rein wissenschaftlich-praktische Arbeiten auszuführen, welche dann, wenn sie zu einem befriedigenden Resultate führten, im Repertorium für die Pharmacie veröffentlicht wurden. Unter andern dehnte W. die Versuche über das Verhalten des Ammoniaks zu unlöslichen Oxyden und Salzen noch auf viele andre Verbindungen aus. Diese und sonstige wissenschaftliche Arbeiten führten ihn zu verschiedenen kleinen Entdeckungen, z. B. über die Ursache des abweichenden Verhaltens des Natronsalpeters und des Kalisalpeters zu konzentrirter Schwefelsäure. Ja, W. war damals nahe daran, 6 Jahre vor Claus, das Ruthenium zu entdecken. In der chemisch-pharmaceutischen Sammlung befand sich nämlich eine Quantität „schwammiges Platin“, welches für Wasserstoff keine Zündfähigkeit besafs. Hofrat Buchner übergab ihm dasselbe zur näheren Ermittelung der Ursache dieses abweichenden Verhaltens. W. kochte es mit Salpetersäure und erhielt eine gelbliche Lösung, welche beim Verdunsten und Erhitzen einen metallisch glänzenden Rückstand lieferte. Leider unterblieb damals die nähere Untersuchung, weil Buchner sie sich selbst vorbehalten hatte, aber wegen vordringlicherer Geschäfte nicht dazu kam. Als im Jahre 1844 Claus die Zahl der Elemente durch das Ruthenium vermehrt hatte, erinnerte sich W. jenes fraglichen Platins, und bei Vergleichung der Eigenschaften desselben glaubte er sich überzeugt halten zu dürfen, dafs er Ruthenium vor sich gehabt habe.

Im Jahre 1840 erwarb sich W. die philosophische Doktorwürde mit der Inauguraldissertation über den roten Farbstoff des Cactus Opuntia und des Coccus Cacti. Bald darauf erkrankte W. am Schleimfieber, an welchem er 3 Wochen darniederlag.

2*

Um diese Zeit fing er an, die umfangreiche Historia naturalis des C. Plinius Secundus ins Deutsche zu übersetzen. Die Erfahrungen, welche er dabei machte, waren nicht eben ermutigend. Der Botaniker von Martius zwar, welcher von seinem Vorhaben gehört hatte, äufserte sich erfreut darüber und riet ihm, das fertig Gewordene dem Philologen Thiersch zur Beurteilung vorzulegen. Als W. dem Herrn Hofrat Thiersch die ersten 8 Bücher vorlegte, fragte ihn dieser, wo er seine philosophischen Studien gemacht habe. W.'s Antwort, es sei dies bis ins 15. Lebensjahr im Gymnasium und nachher privatim geschehen, befriedigte Herrn Hofrat Thiersch offenbar nicht. Nach Verlauf einiger Tage erhielt W. das vorgelegte Heft mit der Übersetzung der 8 Bücher und dem Bescheid zurück, Th. habe wegen des begonnenen Semesters keine Zeit, die Uebersetzung näher zu prüfen. W. liefs sich durch diesen Mifserfolg nicht irre machen, sondern fuhr mit der Übersetzung fort, begleitete diese fortlaufend mit Anmerkungen, ergötzte und belehrte sich an dem klassischen Kompilator Plinius und hatte endlich nach 40 Jahren (1882) die Freude, die ganze Übersetzung im Verlage von Schramm & Gefsner in Leipzig erscheinen zu sehen.

Nachdem sich W. aus den früheren kärglichen pekuniären Verhältnissen durch Fleifs und wohlbemessene Sparsamkeit herausgearbeitet und eine feste Existenz gegründet hatte, schlofs er im Jahre 1842 den Bund der Ehe mit Louise Charlotte Sophie, Tochter des Landschaftsmalers und ehemaligen Offiziers P. Berkan in Güstrow (Mecklenburg-Schwerin), geboren am 2. September 1816 oder 1817 zu Güstrow. W. mag seine Erkorene im Jahre 1832 kennen gelernt und 10 Jahre lang still im Herzen getragen haben, wie es einem ehrenwerten und ernsten Jünglinge ziemt, und trat dann erst hervor, als er sich soweit emporgearbeitet hatte, dafs er eine Familie zuversichtlich ernähren konnte und unbesorgt in die Zukunft sehen durfte. Dieser Ehe entsprofsten 2 Knaben, von welchen der ältere in zartem Kindesalter starb, der jüngere — Armin, geboren 13. Juli 1846 — aber zu seiner Eltern Freude sich körperlich und geistig trefflich entwickelte. Den Grund zu seiner wissenschaftlichen Ausbildung legte er auf den Universitäten zu München, Berlin und Leipzig. Ursprünglich wollte er sich der reinen Mathematik widmen, ging jedoch bald zur Astronomie über und hat in der Eigenschaft eines Astronomen in den Jahren 1874 und 1875 die denkwürdige Expedition der deutschen Kreuzerfregatte „Gazelle“

nach Kerguelen-Land zur Beobachtung des Venusvorübergangs begleitet. Später gab er sich einer schon früh erwachten Neigung zu historischen Forschungen hin und betrachtet noch gegenwärtig dieses Feld wissenschaftlicher Thätigkeit als sein eigentliches. Ein öffentliches Amt bekleidete Dr. Armin Wittstein nur einmal in den Jahren 1876 und 1877 in der Eigenschaft eines Assistenten der 4. Abteilung der Hamburger Deutschen Seewarte. Arbeiten hat er mehrere veröffentlicht, zum gröfsten Teile in den einschlägigen Fachschriften; sie fallen in die Gebiete der Mathematik, Astronomie und fachgeschichtlichen Forschung, wobei in letzterer Hinsicht die orientalisch-philologische Richtung vorherrscht. Der Schreiber dieser Blätter kannte zwar das Leben und Streben G. C. Wittsteins ziemlich genau; gleichwohl wäre es ihm nicht möglich gewesen, so eingehend namentlich über die Jugendzeit des Verewigten zu berichten, hätte ihm nicht Herr Dr. Armin Wittstein Einsicht in eine Autobiographie seines seligen Vaters gestattet. Die treffliche Frau Dr. Louise Wittstein segnete das Zeitliche am 30. Dezember 1877 nach 35jähriger glücklicher Ehe.

Nach dieser Abschweifung zu den dem Verewigten teuern Angehörigen kehren wir zu ihm selbst zurück.

Bis zu Anfang der 40er Jahre hatten W.'s literarische Erzeugnisse — teils Früchte praktischer Beobachtungen, teils wissenschaftliche chemische Untersuchungen, teils Übersetzungen und Auszüge aus Journalen — in einzelnen Aufsätzen bestanden, welche fast ausnahmslos im Buchnerschen Repertorium erschienen waren. Auf Anregung des Herrn Hofrat Buchner ging W. zu selbständigen gröfseren Werken über. Er trat an eine „vergleichende Übersicht der neuesten Arzneitaxen der gröfseren deutschen Staaten (Österreich, Bayern, Württemberg, Baden, Kurhessen, Sachsen, Hannover, Preufsen)“ heran, welche unter dem Titel „Arzneitaxe der deutschen Staaten“ in grofs Quart, 95 Seiten umfassend, im Jahre 1843 im Verlage bei J. L. Schrag in Nürnberg erschien. Nachdem der Anstofs zu gröfseren Werken gegeben war, folgte schon im Jahre 1844 die schon oben erwähnte Quintessenz seiner praktischen Erfahrungen unter dem Titel „Anleitung zur Darstellung und Prüfung chemischer und pharmaceutischer Präparate“, durch Hofrat Buchner mit einem empfehlenden Vorworte eingeleitet, im Verlage von J. Palm in München. Das Werk ist 40 Bogen stark, hat 4 Auflagen (1844, 1853, 1865 und 1866) erlebt und ist nicht blofs durch ganz Deutschland verbreitet, sondern auch in mehrere fremde Sprachen übersetzt worden.

Im Jahre 1846 begann W. sein drittes selbständiges (und umfangreichstes) Werk zu schreiben. Die Anregung dazu ging von einem etymologisch-chemischen Nomenklator aus, welchen der Apotheker Dr. Schmidt in Sonderburg (auf der Insel Alsen) heftweise herausgegeben hatte, deren erstes 1839 und fünftes (zugleich letztes) 1845 erschienen war. W.'s Werk sollte gleichsam die Fortsetzung dieser Hefte nach einem veränderten und erweiterten Plane, ein abgerundetes Ganze bilden, in welchem sich alle bis zum Schlusse des Jahres 1845 und zum Teil auch noch später in die Chemie eingeführten und sonstigen mit der Chemie in naher Beziehung stehenden Namen vereinigt finden. Aufserdem sollte es das Vorkommen, die Bildung, Darstellung, Eigenschaften, chemische Zusammensetzung, Literatur und Synonyme der abgehandelten Stoffe enthalten. Wittstein gab ihm daher den Titel „Vollständiges etymologisch-chemisches Handwörterbuch mit Berücksichtigung der Geschichte und Literatur der Chemie. Zugleich als synoptische Encyklopädie der gesamten Chemie“. Das Werk erschien gleichfalls heftweise und so beispiellos rasch, dafs die beiden Bände, aus welchen es besteht, und von denen der erste (A—L) 926 und der zweite (M—Z) 992 eng gedruckte Seiten in Lexikon-Oktav enthält, schon am Schlusse des Jahres 1847 fertig vorlagen. Im Jahre 1849 folgte dann ein erstes, 1853 ein zweites und 1858 ein drittes Ergänzungsheft dazu. Es hätte nun in derselben Weise bis in die neueste Zeit fortgesetzt zu werden verdient; doch darüber hat der Autor allein nicht zu entscheiden, wenn er nicht auf eigenes Risiko handeln will, sondern das liegt wesentlich in der Erwägung des Verlegers, und von diesem ist keine weitere Anregung ausgegangen. Dafs es ein zeitgemäfses und in seiner Ausführung nicht verfehltes Unternehmen war, geht wohl am unzweideutigsten aus mehreren Anerkennungsschreiben hervor, welche W. in Bezug auf die Ausarbeitung dieses Werkes von den ersten Repräsentanten des Fachs, wie Berzelius, Wöhler, Liebig, Heinr. Rose und andern, erhielt. Da diese Arbeit dem Verfasser die Fehler und Mängel der zusammengestoppelten chemischen Nomenklatur recht fühlbar machte, so legte W. im Jahre 1849 seine Ideen zu einer Reform auf diesem Gebiete in einer kleinen Schrift nieder, welche betitelt war: „Die chemische Nomenklatur von dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft aus beurteilt, nebst Vorschlägen zu einer möglichst einfachen und konsequenten Durchführung derselben“. Die schwierige Materie fiel aber auf keinen günstigen

Boden; Liebig selbst, welchen W. bei einem Besuche in Gießen um sein Urtheil darüber bat, gab ihm die Antwort: „Ich bin froh, wenn ich keine neuen Namen zu machen brauche“. Das war kurz, aber deutlich, und löst den gordischen Knoten nicht, ja zerhaut ihn nicht einmal. Zur Bezeichnung neuer, von ihm entdeckter Körper „griff Liebig die Namen entweder geradezu aus der Luft“ (ipsissima verba, siehe Annalen der Chemie und Pharmacie X. 12) oder er zog einen Philologen zu Rat, der eben nicht auch Chemiker sein konnte.

Unterdessen setzte W. seine etymologischen Studien auch im Gebiete der Pflanzenkunde eifrig fort und als Frucht derselben erschien im Jahre 1852 „W.’s etymologisch-botanisches Handwörterbuch“, enthaltend die genaue Ableitung und Erklärung der Namen sämtlicher botanischer Gattungen, Untergattungen und ihrer Synonyme. Wenn das Werk auch kein Fiasko gemacht hat, weil ihm an Vollständigkeit und Gründlichkeit weder vorher noch nachher etwas Ähnliches an die Seite gestellt werden konnte, so haben doch weder Verfasser noch Verleger dabei Seide gesponnen: der Absatz war ein sehr mäfsiger, da sich allzu wenige für Etymologie interessieren.

Das chemische Handwörterbuch hatte noch einige andere literarische Produkte im Gefolge. Bei der Ausarbeitung jenes Werkes machte dem Verfasser der Mangel von Generalregistern zu einigen Zeitschriften viel zu schaffen; denn um nichts zu übersehen, war W. genötigt, dieselben Band für Band durchzugehen, so u. a. das Schweiggersche Journal. Daraus entstand dann 1848 das „Autoren- und Sachregister zu sämtlichen 69 Bänden des Schweiggerschen Journals für Chemie und Physik (Jahrgänge 1811—1833)“.

Hierdurch, sowie durch Herstellung der Special- und Generalregister zum Buchnerschen Repertorium, hatte W. eine solche Routine in derartigen Beschäftigungen sich erworben, dafs ihm später die Ausarbeitung von zwei anderen Generalregistern übertragen wurde, nämlich im Jahre 1859 zu den — 131 Bände umfassenden — Jahrgängen 1822 bis 1857 des Archivs der Pharmacie, ferner 1861 zu den 100 Bände umfassenden Jahrgängen 1832 bis 1856 der Annalen der Chemie und Pharmacie, wozu dann noch in demselben Jahre eines über die 16 Bände der folgenden 4 Jahrgänge 1857 bis 1860 inkl. der Annalen kam. Die Anfertigung eines Registers erscheint von der Ferne aus gesehen eine sehr einfache Arbeit, welche höchstens ein gewisses Mafs von Geduld und Ausdauer in Anspruch nehme. In

der That reichen aber diese schätzbaren Eigenschaften noch lange nicht hin, ein gutes Register zu liefern. Haupterfordernis ist vielmehr, dafs man mit dem betreffenden Fache vollkommen vertraut sei, und dafs, bevor man Hand ans Werk legt, ein durchgreifender, gleichförmig durchdachter Plan fertig sei, damit keine Inkonsequenzen, Wiederholungen, Widersprüche mit unterlaufen, wovon leider manche Register wimmeln.

Das Jahr 1848 griff auch in W.'s eigene Angelegenheiten ein. Herr Hofrat Buchner übergab sein unter W.'s Leitung 11 Jahre hindurch gestandenes Privatlaboratorium, das zuletzt die Natur einer kleinen chemischen Fabrik angenommen hatte, seinem jüngsten Sohne als Eigentum. Wittstein behielt vorläufig nur noch die Assistenz am pharmaceutischen Institut der Universität, verliefs aber auch diese Stelle infolge eines vorteilhaft scheinenden Anerbietens von Ansbach, woselbst an der neu organisierten Kreislandwirtschafts- und Gewerbeschule das Lehramt für Chemie, Naturgeschichte, Technologie und Landwirtschaft zu besetzen war. Im Herbst 1851 siedelte W. nach Ansbach über. Gleichzeitig reifte in W. der Plan, eine eigene pharmaceutische Zeitschrift herauszugeben, welche von Neujahr 1852 an unter dem Titel „Vierteljahrsschrift der praktischen Pharmacie“ erschien und nach 22 Jahren (1852 bis 1873) wieder aufgegeben wurde. Ob W. mit der Gründung dieser Zeitschrift in der Periode, da er sich durch das Lehramt von der praktischen Pharmacie und pharmaceutischen Chemie doch entfernen mufste, und da um jene Zeit mehrere neue pharmaceutische Zeitschriften auftauchten, einen guten Griff gethan habe, mag dahingestellt bleiben. Besser getroffen war gewifs für seine Schüler in Ansbach, überhaupt für Realschulen, die Herausgabe seines „Grundrisses der Chemie“ im Jahre 1851/52, welcher im Jahre 1868 eine zweite Auflage erlebte.

Da die Erwartungen, welche W. von der Ansbacher Stelle hegte, ausblieben, sein Wirkungskreis daselbst ihm zu beschränkt erschien, gemachte Versprechungen ihm nicht erfüllt worden seien, auch der Jahresgehalt in Ansbach nur 800 Gulden betrug, gab W. diese Stelle nach 2 Jahren wieder auf und kehrte im Herbst 1853 nach München zurück. Erleichtert wurde dieser Schritt durch eine kleine Erbschaft, die einzige in seinem Leben, welche W. gemacht und ihn in den Stand gesetzt hat, auf eigene Kosten in München ein Privatlaboratorium zu errichten, welches teils zur Ausführung chemischer Untersuchungen aller

Art im Auftrage von Privatpersonen und Behörden. teils zur Ausbildung junger Leute — Pharmaceuten und Nichtpharmaceuten — in der chemischen Analyse dienen sollte. Zu letzterem Zwecke arbeitete W. nach H. Roses Methode eine leicht fafsliche Anleitung aus. welche unter dem Titel „Anleitung zu qualitativen chemisch-analytischen Untersuchungen" im Buchhandel erschienen ist. Die Zahl der Eleven wuchs bald und machte eine Erweiterung der Lokalitäten nötig. Das Institut ging im Jahre 1879. also nach 26jährigem Bestehen. in andre Hände über.

Die Beschwerlichkeit. ein solches Institut in Mietwohnungen unterzubringen und zu betreiben. die Scheu der Hausbesitzer. ein chemisches Laboratorium im Hause zu haben. und infolgedessen die Forderung hoher Mietegelder. liefsen W. die Erwerbung eines eigenen Hauses ernstlich ins Auge fassen. Die Realisierung dieses Planes gelang aber erst im Jahre 1858: die Einrichtung kostete Zeit. und die Eröffnung der Anstalt in dem eigenen Hause konnte erst im September 1859 erfolgen.

Seit der Rückkehr aus Ansbach war es endlich auch W. vergönnt. gröfsere Herbstferientouren zur Erholung und zur Befriedigung seiner Wifsbegierde zu machen. Den ersten ausgiebigen Gebrauch davon machte W. im Jahre 1856. wo er die damals zum zweiten Mal[1]) in Wien stattgefundene Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte besuchte. in der chemischen Sektion einiges Neue über China-Alkaloïde vortrug und den Glanzpunkt der Wiener Versammlung. die Sömmeringfahrt. mitmachte. Auf dem Wege nach Wien hielt er sich 2 Tage lang in Passau auf und widmete seine ganze Aufmerksamkeit der bekannten Erscheinung. dafs die drei sich hier vereinigenden Flüsse Inn. Donau und Ilz einen auffallenden Unterschied in der Farbe ihres Wassers darbieten. Während das Wasser des Inn hell blaugrün. die Donau schmutzig blaugrün erscheint. sieht das Wasser der Ilz tief braun aus. Hält man die Hände in das Wasser dieser Flüsse und ahmt die Bewegung derselben beim Waschen nach. so bemerkt man sofort. dass das Wasser des Inn hart. das der Donau weicher und das der Ilz sehr weich ist. Diese Wahrnehmungen veranlafsten W.. ihren Ursachen näher nachzuforschen. was im Laufe der folgenden beiden Jahre geschah. Der sehr umfangreiche Bericht W.'s hierüber ist unter dem Titel „Beobach-

---

[1]) Die erstmals in Wien abgehaltene Naturforscherversammlung fand im Jahre 1832 statt.

tungen und Betrachtungen über die Farbe des Wassers“ zuerst in den Sitzungsberichten der Münchener Akademie der Wissenschaften vom 10. November 1860 erschienen und dann auch in verschiedene Zeitschriften, unter andern in W.'s Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie, Bd. X. S. 342, übergegangen. Die Hauptergebnisse sind von allgemeinem Interesse und lassen sich kurz etwa in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Das reine Wasser ist nicht farblos, sondern ins Blaue neigend.[1])
2. Die mineralischen Stoffe, welche in Brunnen-, Quell- und Flufswassern enthalten sind, verändern die Farbe desselben nicht.
3. Die verschiedenen Farben, welche diese Gewässer zeigen, rühren vielmehr von aufgelösten organischen Stoffen her.
4. Diese organische Materie befindet sich in Auflösung durch Hilfe von Alkali, ist in Wasser tief braunschwarz, in verdünnter Lösung braun bis gelb und gehört zu den sogenannten Humussäuren.
5. Die Quantität der aufgelösten organischen Materie hängt lediglich von der Quantität des vorhandenen Alkalis ab.
6. Je weniger organische Substanz das Wasser enthält, um so weniger weicht seine Farbe von der blauen ab. Mit der Zunahme der organischen Substanz geht die blaue Farbe

---

[1]) Zu diesem Schlusse war übrigens schon einige Jahre früher Herr Geheimrat Dr. v. Bunsen durch einen optischen Versuch gelangt, der darin bestand, dafs er glänzende weifse Gegenstände auf weifsem Grunde durch eine Wasserschicht von 2 Meter Dicke, in einer inwendig geschwärzten Röhre enthalten, beobachtete. Das Gleiche fand statt bei Gegenständen, welche nur durch Sonnenlicht, welches durch eine solche Schicht gegangen war, beleuchtet wurden (Annal. d. Chemie u. Pharmacie LXXII. 44). Jedermann kann diese Beobachtung in den grofsen, mit weifsen Porzellanplatten ausgelegten Badewannen des Schlosses zu Gastein machen. Steht in diesen Wannen das an fremden Stoffen sehr arme Thermalwasser 1 m bis 1,5 m hoch, so erscheint es verwaschen himmelblau. In grofsen Städten sind jetzt Bassins, deren Sohle aus weifsen Porzellanplatten auf schiefer Ebene gepflastert ist, zum Schwimmen eingerichtet. Im Maximiliansbade in München erscheint das auf 22° C. erwärmte Badewasser, welches durch Pumpen aus der oberbayerischen Molasse geschöpft wird, blafs meergrün.

allmählich in die grüne und aus dieser, indem das Blaue immer mehr zurückgedrängt wird, in die gelbe bis braune über.

7. Während jedes Wasser die eine Bedingung seiner (von der natürlichen blauen) abweichenden Färbung, die Humussäure, stets reichlich vorfindet, ist die andere Bedingung, das Alkali, in sehr ungleichem Grade verteilt; die an (freiem) Alkali ärmsten Wasser nähern sich daher auch am meisten der blauen Farbe; erst mit der Zunahme des Alkalis und der dadurch bewirkten Zunahme von aufgelöster Humussäure nimmt das Wasser eine grüne, gelbe bis braune Farbe an.
8. Folglich, kann man sagen, ist die Natur des von dem Wasser berührten Gesteins einzig und allein mafsgebend für die Farbe des Wassers.
9. Periodische Änderungen in der Farbe eines und desselben Wassers sind nicht Folge eines wechselnden Gehaltes an organischer Substanz, sondern rühren von atmosphärischen Einflüssen (z. B. bewölktem Himmel) her.
10. Als allgemeine Regel gilt, dafs ein Wasser um so weicher ist, je mehr es sich der braunen, und um so härter, je mehr es sich der blauen Farbe nähert; die Ursache liegt aber nicht in einem gröfseren oder geringeren Gehalte an organischer Substanz, sondern in einem gröfseren oder geringeren Gehalte an Alkali, von welchem erst wiederum der Gehalt an organischer Substanz abhängt.

Das längere Verweilen bei dieser Frage, welcher W. 2 Jahre hindurch seine volle Aufmerksamkeit widmete, mag eben hierdurch entschuldigt werden.

Nun möge es mir noch gestattet sein, W.'s Werke, von welchen noch nicht die Rede war, anzuführen.

In den sechziger Jahren sind noch drei selbständige Werke von W. erschienen, und zwar im Jahre 1862 „Widerlegung der chemischen Typenlehre“. W. glaubte, „dafs dieses Schriftchen sein Ziel nicht verfehlt habe“. Ich bezweifle dies, doch ich vermeide, mich hierüber zu äufsern, da auch ich seiner allerdings nur persönlich geäufserten Kritik und seinem Tadel nicht entgangen bin, weil ich in den späteren Auflagen meines „Katechismus der Stöchiometrie“ der neueren chemischen Anschauungsweise bis auf einen gewissen Grad Rechnung getragen habe.

Durch das zweite dieser Werke, das im Jahre 1866 bei C. H. Beck in Nördlingen erschienene „Taschenbuch der Geheimmittellehre“, hat sich W., der ein schonungsloser Gegner der ganzen Geheimmittel-Schwindelei war, ein grofses Verdienst erworben. Diese „kritische Übersicht aller bis jetzt untersuchten Geheimmittel, zunächst für Ärzte und Apotheker, dann zur Belehrung und Warnung für jedermann“, in welcher er wiederholt und schonungslos der Freibeuterei aller Geheimmittelfabrikanten und deren Helfershelfer rücksichtslos zu Leibe geht, hat 4 Auflagen (1866, 1867, 1870 und 1875) erlebt.

Das dritte im Jahre 1868 erschienene Werk: „Anleitung zur chemischen Analyse von Pflanzen und Pflanzenteilen auf ihre organischen Bestandteile“, sollte einem fühlbaren Bedürfnis abhelfen und dürfte, da ihm eine langjährige eigene Erfahrung zu Grunde liegt, nichts weniger als eine wertlose Anleitung sein. Sie ist vom Freiherrn Ferd. von Müller,[1]) Professor der Botanik und Direktor des botanischen Gartens zu Melbourne in Südaustralien, ins Englische übersetzt und mit Zusätzen vermehrt 1878 daselbst im Druck erschienen.

Die Verlagsbuchhandlung der beiden letztgenannten Werke (C. H. Beck in Nördlingen) wünschte die Zahl populärer Taschenbücher um einige vermehrt zu sehen, und so entstand das von Wittstein im Jahre 1878 verfafste „Taschenbuch der Nahrungs- und Genufsmittellehre. Mit besonderer Berücksichtigung des Verderbnisses, der Verunreinigungen und Verfälschungen nach eigenen Erfahrungen für jedermann leicht fafslich dargestellt“; ferner das „Taschenbuch der Chemikalien-Lehre. Für das häusliche Leben, sowie für künstlerische und gewerbliche Beschäftigungen aller Art praktisch und leicht fafslich bearbeitet“.

Endlich hatte Wittstein auf den Wunsch des Verlagsbuchhändlers E. Trewendt in Breslau die Ausarbeitung eines „Handwörterbuches der Pharmakognosie des Pflanzenreichs“ übernommen, und auch in hohem Alter das Versprechen pünktlicher Ablieferung des Manuskripts stramm eingelöst. Das Werk hat in der Mitte des Jahres 1883 die Presse verlassen und bildet einen Teil der bei Trewendt erschienenen „Encyklopädie der Naturwissenschaften“.

---

[1]) Von Freih. von Müller wurde Wittstein zu Ehren eine von jenem in Australien entdeckte Pflanze aus der Familie der Vaccinieae mit dem Namen Wittsteinia vacciniacea belegt. Sie ist der einzige Repräsentant dieser Familie in Australien und kommt auch dort nur selten vor (Journal of Botany LV, Juli 1867 S. 202).

Seit 4 Jahren hatte sich W. von jeder aktiven Beteiligung an der Wissenschaft zurückgezogen, seinem auch im Alter nicht geminderten Wissensdurste aber keine Zügel angelegt. Die mit den zunehmenden Jahren keineswegs geminderte Sehkraft hinderte ihn nicht, seinem regen Geiste stets neue Nahrung zuzuführen. Er las auch jetzt noch mit Vorliebe ernste Abhandlungen über allgemein Wissenswertes und benützte dazu die reiche Bibliothek der gastlichen Münchener Gesellschaft „Museum“. Dabei genügte er seiner Liebe zur Musik, indem er sich auf seinem Pianino klassische Musikstücke vortragen liefs. Seine durch Anstrengung, Erfrieren und allerlei Ungemach steifgewordenen Finger konnten trotz unzähliger Versuche die Gelenkigkeit nicht mehr erlangen, seinem Drange zur Musik persönlich und aktiv nachzugehen.

Im Sommer 1887 raubte ihm ein Hirnschlag plötzlich die Besinnung, welche nicht wiederkehrte. Acht Tage schlug sein kräftiges Herz noch fort, bis es endlich am 2. Juni still stand und der Vergänglichkeit den Tribut zollte.

Ein grofser Kreis dankbarer Schüler widmet ihm ein treues Andenken. Die Pharmacie betrauert im Tode Wittsteins den Verlust eines redlichen Forschers und unermüdlichen Förderers!

Nördlingen, Oktober 1887.

Frickhinger.

Prüfung des Quecksilberoxydes auf Chloridgehalt.

Von Th. Fels, Münster in Westfalen.

Auf Seite 357 des vorigen Jahrgangs der Pharmaceutischen Zeitung teilte B. Fischer-Berlin unter „Wissenschaftliche Mitteilungen, Beiträge zur Kritik der Pharmacopoea Germanica II“ über Hydrargyrum oxydatum via humida praeparatum mit: Pharmacopoea hätte zweckmäfsig setzen können, dafs die salpetersaure Lösung des Quecksilberoxydes durch Silbernitrat „in der Kälte“ nur opalisirend getrübt werde, und zwar darum, weil die Lösung des Quecksilberoxydes in der Regel durch Erwärmen unterstützt werde und dann nach Hinzufügen von Silbernitrat sich leicht ziemliche Mengen von Chlor der Wahrnehmung entziehen könnten, da das Silberchlorid in Mercurinitratlösung beim Erwärmen bekanntlich leicht löslich sei. Allein auch in der Kälte entziehen sich ganz erhebliche Mengen Chlor der Wahrnehmung.

Gelegentlich einer Untersuchung des in Rede stehenden Oxydes auf Chlor zeigte sich bei Anstellung einer Gegenprobe, dafs in nicht zu grofser Menge gegenwärtiges Chlorid durch Silbernitrat nicht angezeigt wird, oder dafs, wenn wenige Tropfen einer 1 proz. Quecksilberchloridlösung hinter dem Silber der Quecksilbernitratlösung zugefügt werden, die ersten Tropfen wohl Trübung erzeugen, diese aber beim Schütteln wieder verschwindet. Es ist dabei nicht gleichgiltig in Bezug auf Schärfe der Reaktion, ob man eine reichlich saure oder eine mit der geringsten Menge Salpetersäure bereitete Mercurioxydlösung verwendet; in der ziemlich sauren Lösung tritt die Reaktion entschieden schärfer ein.

Verwendet man zur Lösung des Oxydes statt der Salpetersäure Schwefelsäure, so ist das Verhalten der Lösung zum Silbernitrat bei Gegenwart von Chlor dasselbe, wie unter Anwendung von Salpetersäure. Anders aber stellt sich das Verhalten, wenn das Mercurioxyd in verdünnter Essigsäure gelöst wird, was ja auch beim roten wie beim gelben Oxyd leicht und ohne Erwärmen vor sich geht. In der Acetatlösung werden bedeutend geringere Mengen Chlor angezeigt, als in der Nitrat- oder Sulfatlösung.

Erzeugt man in der essigsauren Lösung des Mercurioxydes, welches etwas chlorhaltig ist, mittels Silbernitrats eine Trübung, so verschwindet dieselbe wieder, sofern die Menge des Chlors nicht zu grofs war, nach Zusatz von Salpeter- oder Schwefelsäure. So wie reichlicher Zusatz von Säure, so befördert auch ebensolcher Zusatz von Silbernitrat die Ausscheidung von Chlorsilber. Während in der Mercurinitratlösung 2 Proz. der Chlorverbindung kaum mehr angezeigt werden, gibt in der Acetatlösung das Silbernitrat 1 Proz. noch deutlich an, verstanden unter Beibehaltung des Lösungsverhältnisses von Oxyd zur Säure nach Pharmacopoea = 1 : 100. Verschiedenheiten in der gewöhnlichen Temperatur sind schon von belangreichem Einflufs auf die Reaktion. Noch sei zu erwähnen, dafs bei Anstellung der Proben es nötig ist, zur Erlangung richtiger Resultate das etwa zuzusetzende Mercurichlorid mit der Nitrat- oder Acetatlösung vor Zusatz der Silberlösung gut zu mischen, und es nicht angeht, die Proben umgekehrt anzustellen, also zu der Mischung der Mercurioxydlösung mit dem Silbernitrat das Mercurichlorid zuzusetzen. Konzentriertere Lösungen des Oxyds lassen sich nicht anwenden, indem darin Chlorid noch viel weniger scharf angezeigt wird.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Zur Darstellung von Bromwasserstoffsäure (vergl. Archiv, Bd. 225, S. 404) empfiehlt H. Andres, die Methode der Zersetzung von Baryumbromid durch Schwefelsäure in folgender Weise auszuführen: Man stellt sich zuerst Baryumbromid her, indem man 100 Teile Baryumcarbonat und 95 Teile Bromammonium mit einigen Tropfen Wasser anreibt und so lange gelinde erwärmt, bis eine Probe, mit Salzsäure geprüft, kein Ammoniumcarbonat mehr anzeigt. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Von dem so erhaltenen pulverförmigen Baryumbromid werden 148 Gran in 240 Gran Wasser gelöst, das Baryum wird als Sulfat vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und das Filtrat mit Wasser auf 810 Gran verdünnt. Die so gewonnene Flüssigkeit hat ein spez. Gewicht von 1,077 und enthält 10 Proz. reine Bromwasserstoffsäure. [Abgesehen davon, dafs die Umsetzung von Baryumcarbonat und Bromammonium kaum so glatt, wie angegeben, vor sich gehen dürfte, wird auch keine reine Bromwasserstoffsäure erhalten, und für eine ex tempore-Darstellung empfiehlt sich dann wohl mehr die Behandlung einer Bromkaliumlösung mit Weinsäure. D. Ref.] *(Pharm. Zeit. f. Russl. 26, 673.)*

Zur Bereitung von Ferrum oxydatum saccharatum solubile. E. Dieterich und G. Barthel haben gefunden, dafs sich zur Darstellung von „indifferenten Eisenverbindungen“ (so genannt, weil sie des Charakters von Eisensalzen teilweise oder völlig entbehren, adstringierende Eigenschaften nicht besitzen und die bekannten Reaktionen nicht oder nur in vermindertem Grade geben) Liquor Ferri oxychlorati viel besser eignet, als Liquor Ferri sesquichlorati, den die Pharmakopöe vorschreibt. Zu dem in der Überschrift genannten Präparate geben sie folgende Vorschrift:

20 Teile Saccharum album pulver. löst man durch Erhitzen im Dampfbad in einer tarierten Abdampfschale in 86 Teilen Liquor Ferri oxychlorati, mischt von $7^1/_2$ Teilen Liquor Natri caustici ungefähr den dritten Teil hinzu, rührt, immer unter Erhitzen, so lange, bis die eingetretene Verdickung der Flüssigkeit verschwunden und verfährt mit den zwei restirenden Dritteln der Lauge in derselben Weise. Man dampft nun ab bis zu einem Gewicht von 60 Teilen, fügt 70 Teile Sacchar. alb. pulv. hinzu und setzt das Abdampfen so lange fort, bis eine feuchtkrümelige Masse resultirt; diese bringt man auf Pergamentpapier, trocknet bei ca. 30^0, zerreibt zu Pulver und mischt noch so viel Sacchar. alb. pulv. hinzu, dafs das Gewicht der Gesamtmenge 100 Teile beträgt.

Das Präparat stellt ein hellbraunes Pulver von süfsem, wenig an Eisen erinnerndem Geschmack dar, ist bereits in der Hälfte seines Gewichtes (das Pharmak. Präparat erst in 20 Teilen heifsen Wassers) klar löslich und entspricht im übrigen allen Anforderungen der Pharmakopöe, nur dafs es eine sehr geringe Menge Chlornatrium enthält, was wohl gerade bei diesem Präparate als ein Fehler nicht anzusehen sein dürfte. *(Pharm. Centralh. 28, 619.)*

Liquor Ferri albuminati (Drees) kann nicht zur Ruhe kommen. Unabhängig von E. Dieterich hat auch A. Reifsmann den Liquor

Ferri oxychlorati (vergl. Archiv Bd. 225 S. 1060) als das geeignetste Ausgangspräparat zur Bereitung der Eisenalbuminatlösung erkannt und giebt, indem er zugleich Natronlauge an Stelle von Salmiakgeist zu verwenden empfiehlt, folgende Vorschrift:

30 g trockenes Hühnereiweifs werden in einem Ausgufsmörser, welcher 1 l Flüssigkeit zu fassen vermag, zunächst zu einem feinen Pulver und dann mit einer vorher bereiteten Mischung von 100 g Liquor Ferri oxychlorati (mit 5 Proz. Fe_2O_3-Gehalt) und 100 g Wasser so lange verrieben, bis ein ganz gleichmäfsiger Brei entstanden ist. Man giebt zu demselben 60 ccm einer $^1/_2$ Normal-Natronlauge (20 g NaOH im Liter enthaltend), rührt gut um, wobei sich unter Dünnflüssigwerden die Lösung rasch vollzieht, und fügt noch so viel Wasser hinzu, dafs das Ganze 500 g beträgt. Andererseits mischt man 330 g Aqua Cinnamomi mit 170 g 90proz. Spiritus und setzt diese Mischung der Eisenalbuminatlösung nach und nach zu, so dafs man schliefslich 1000 g des fertigen Liquors vor sich hat.

Der so bereitete Liquor hat ein spez. Gewicht von 0,984—0,987, enthält 0,5 Proz. Fe_2O_3 und hat im übrigen alle schon öfters beschriebenen guten Eigenschaften des Dreesschen Präparats. *(Pharm. Centralh. 28, 614.)*

Syrupus Ferri oxydati solubilis. Die Bereitung dieses Präparates geschieht nach E. Dieterich u. G. Barthel wie die des Ferrum oxyd. sacchar. solub. (siehe oben) mit Liquor Ferri oxychlorati in folgender Weise:

29 Teile Liquor Ferri oxychlorati und 10 Teile Syrupus simplex erhitzt man im Dampfbad in einer tarierten Abdampfschale, fügt unter Rühren $2^1/_2$ Teile Liquor Natri caustici in drei nach dem Augenmafs bemessenen gleichen Partien und in Pausen von je einer Minute hinzu und erhitzt so lange, bis ein herausgenommener Tropfen sich in Wasser völlig klar löst. Man setzt nun 90 Teile Syrupus simplex hinzu und dampft ab, bis das Gewicht der Gesamtmenge 100 Teile beträgt.

Das Präparat stellt einen klaren rotbraunen Saft dar und enthält wie der Eisensyrup der Pharmakopöe in 100 Teilen 1 Teil Eisen. *(Pharm. Centralh. 28, 619.)*

Bei Bereitung von Reagenspapieren empfiehlt E. Dieterich, die zu benutzenden Filtrier- und Postpapiere, da dieselben alle mehr oder weniger freie Säure enthalten, zuvor 24 Stunden lang in zehnfach verdünnten Salmiakgeist zu legen, dann abzupressen und an der Luft wieder zu trocknen. Diese neutralisierten Papiere imprägniert man in der Weise, dafs man das Filtrierpapier durch die Pigmentlösung zieht, an einem Glasstabe abstreicht und durch Aufhängen trocknet, das Postpapier aber nur auf einer Seite färbt durch Auftragen der Pigmentlösung mit weichem breiten Pinsel. Die mit Postpapier bereiteten Reagenspapiere lassen die eintretende Farbenveränderung zwar etwas langsamer, aber schärfer erkennen, weil die Flüssigkeit das Papier nicht durchdringt und letzteres so nach der Farbschicht gleichsam als weifse Unterlage dient; dieselben eignen sich deshalb besonders gut zum Tüpfeln. Um recht empfindliche Papiere zu erhalten, sind die Pigmentlösungen, wo nicht wie beim roten Lackmus angesäuerte Papiere verlangt werden, scharf zu neutralisieren, so dafs die Neutralität gleichzeitig im Papier und im Pigment vorhanden ist. Ferner dürfen nicht zu konzentrierte Pigmentlösungen verwendet werden, da mit der Vermehrung des Farbstoffes die Empfindlichkeit nachläfst und umgekehrt mit der Verringerung steigt. *(Pharm. Centralh. 28, 603.)*

Über käufliche Tinkturen. Der Umstand, dafs im Handel fertige Tinkturen vielfach billiger angeboten werden, als sie selbst hergestellt

werden können, ja sogar unter dem Ankaufspreise des zu ihrer Herstellung dienenden Spiritus, bewog G. Vulpius, einmal eine gröfsere Anzahl aus verschiedenen Quellen entnommener Tinkturen auf Richtigkeit und Gleichartigkeit der Zusammensetzung zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde von den Tinkturen das spez. Gewicht, der bei 100° erhaltene Trockenrückstand (vergl. hierüber auch C. Traub im Archiv. Bd. 225 S. 311) und die Aschenmenge bestimmt, bei den Opiumtinkturen aufserdem der Morphingehalt. Es gelangten 15 verschiedene Tinkturen zur Untersuchung; trotz der aufserordentlich schwankenden Preisnotierungen waren die auf dem angedeuteten Wege festzustellenden Verschiedenheiten bei mehr als der Hälfte der untersuchten Tinkturen doch nur sehr bescheidene. Vor allen Dingen kann auf das spez. Gewicht ohne gleichzeitige Ermittelung des Alkoholgehaltes nur ein sehr untergeordneter Wert gelegt werden (vergl. Traub wie oben); es ist das auch ganz natürlich, denn ein infolge zu geringen Gehaltes an Extraktivstoffen zu niedriges spez. Gewicht kann ja durch gleichzeitige Verwendung von schwächerem Spiritus leicht wieder auf die normale Höhe gebracht werden. Auch im Aschengehalte zeigen sich so minimale Schwankungen der ohnehin minimalen prozentualen Mengen, dafs sich aus ihnen absolut nichts schliefsen läfst.

Somit bleibt als einzig brauchbarer Mafsstab zur Qualitätsbeurteilung solcher Tinkturen eigentlich nur die Vergleichung der Menge des bei 100° erhaltenen Trockenrückstandes übrig. Hier zeigte sich denn auch bei einer ganzen Reihe von Tinkturen sehr erhebliche Verschiedenheit, denn es schwankte das Gewicht des Trockenrückstandes in Prozenten ausgedrückt bei

Tinctura	Aconiti	zwischen	1,75	und	3,11
„	Arnicae	„	1,10	„	1,90
„	aromatica	„	1,40	„	2,10
„	Benzoës	„	12,22	„	16,93
„	Chinae	„	3,97	„	4,90
„	Myrrhae	„	4,20	„	6,70
„	Pimpinellae	„	2,92	„	4,13
„	Valerianae	„	2,30	„	4,90.

Bei Tinctura Valerianae konnte die Verschiedenheit der im Gewicht des Trockenrückstandes weit auseinander liegenden Einzelproben auch noch durch Bestimmung des relativen Gehaltes an Valeriansäure bestimmt werden. Es verbrauchten 10 g der an Trockensubstanz reichsten Sorte nach vorheriger passender Verdünnung mit säurefreiem verdünnten Weingeist und Zusatz von einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung bis zum Farbenumschlag in Rot 3,5 ccm Zehntel-Normalkali, die gleiche Menge der leichtesten und extraktärmsten Sorte dagegen nur 1,7 ccm, also kaum die Hälfte.

Bei der Opiumtinktur korrespondierte der Gehalt an Morphium mit dem höheren Trockenrückstand und spez. Gewichte: beispielsweise gab eine Tinctura Opii simplex von 0,978 spez. Gewicht und 5,78 Proz. Trockenrückstand 1,37 Proz. Morphium, während eine solche von 0,973 spez. Gewicht und 5,05 Proz. Trockenrückstand nur 0,937 Proz. Morphium ergab.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, lassen sich in manchen Fällen recht erhebliche Unterschiede in der Beschaffenheit der käuflichen Tinkturen direkt nachweisen; wo dieses aber nicht zutrifft, da wird man den Grund wohl in der Unzulänglichkeit der zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden zu suchen haben, dagegen kaum annehmen dürfen, dafs ein Unterschied in der Qualität dort nicht

vorhanden sei, wo die Preisunterschiede so scharf in die Augen fallen. Jedenfalls soll man beim Kauf von Tinkturen, wenn man sich überhaupt der doch wahrlich nicht grofsen Mühe der Selbstbereitung entziehen will, sich nicht durch den Preis allein bestimmen lassen. *(Pharm. Centralh. 28, 605.)*

Über den Nachweis freier Säuren im Mageninhalte. Von A. Brunner. Den Nachweis von Salzsäure führt man auf folgende einfache und sichere Weise:

Man bringt 3 bis 4 Tropfen einer alkoholischen Tropaeolinlösung (0,1 Tropaeolin 00 in 100,0 Spiritus) in ein kleines Porzellanschälchen, verteilt dieselben durch Schwenken an der Wandung und läfst dann 3 bis 4 Tropfen des filtrierten Magensaftes zufliefsen. Erwärmt man nun unter Umschwenken vorsichtig auf der Spiritusflamme, so entstehen bei Anwesenheit von Salzsäure violette Spiegel mit lila Rändern, die auf Zusatz von Äther persistieren.

Die Milchsäure bestimmt man am besten nach der Uffelmannschen Methode mit Eisenchlorid-Carbollösung. Zu diesem Zwecke bereitet man sich eine Lösung von 0,4 Acidum carbolicum in 30,0 Wasser und einem Tropfen Liquor Ferri sesquichlor., gibt von dieser etwa 1 ccm in ein Reagensglas und setzt dann tropfenweise von der Magenflüssigkeit zu. Die schöne blaue Farbe der Eisenchlorid-Carbollösung geht hierbei ins Gelbe über, wenn Milchsäure zugegen war. Wird infolge reichlichen Peptongehalts die Flüssigkeit stark getrübt oder durch einen erheblicheren Gehalt an Salzsäure ganz entfärbt, so muss man den Magensaft zuvor mit Äther ausschütteln, den Äther verdunsten und den hierbei erhaltenen Rückstand zu obiger Prüfung verwenden. Nach Uffelmann soll selbst 0,1 ‰ an Milchsäure auf diese Weise noch erkannt werden.

Essig-, besonders aber Buttersäure verraten sich meist schon durch ihren eigentümlichen Geruch. Will man dieselben chemisch bestimmen, so schüttele man die Magenflüssigkeit mit Äther aus, lasse denselben verdunsten und mache mit einem Teile des Rückstandes die bekannte Reaktion mit Eisenchloridlösung auf Essigsäure, zum anderen Teile setze man einige Tropfen Wasser, dann zur Entziehung des Lösungsmittels ein Stückchen Chlorcalcium hinzu, worauf sich etwa vorhandene Buttersäure in kleinen Tröpfchen abscheidet.

Zur qualitativen Prüfung des Mageninhalts auf freie Säuren dürfte sich demnach folgende Methode empfehlen: Zunächst wird mit Lackmus- und Kongopapier die Reaktion festgestellt. Ist dieselbe sauer, so bestimme man nach obigem Verfahren die Salzsäure und die Milchsäure. Eine weitere kleine Menge titriere man mit $^1/_{10}$ Normallauge, wodurch dann ein ungefähres Bild von der Beschaffenheit des Mageninhalts gewonnen wird. Zur Gegenprobe gebe man jeweils einige Tropfen von den entsprechenden verdünnten Säurelösungen zu und kontrolliere so jede einzelne Reaktion. Die Anwesenheit flüchtiger organischer Säuren ergibt sich, wie schon gesagt, meist durch den Geruch.

Mit wenigen Kubikcentim. Mageninhalt und in kurzer Zeit lassen sich diese Bestimmungen bewerkstelligen. Zur genaueren Analyse sind gröfsere Mengen erforderlich und empfiehlt Verf. für diesen Fall das von ihm im Archiv Bd. 225 S. 408 bereits beschriebene Verfahren, macht aber noch darauf aufmerksam, dafs der zur Ausschüttelung der Milchsäure zu verwendende Äther völlig säurefrei sein mufs und deshalb zweckmäfsig zuvor mit etwas festem Ätzkali behandelt wird. *(Pharm. Centralh. 28, 581.)*

Die quantitative Bestimmung des Quecksilberchlorids in den (Sublimat-)Verbandstoffen empfiehlt H. Beckurts durch Ausziehen der Verbandstoffe mit Chlornatrium enthaltendem Wasser und Titration

des Quecksilberchlorids in der wässerigen Lösung mit Eisenoxydul-Ammonsulfat und Kaliumpermanganat auszuführen, in folgender Weise:

„20 g der in schmale Streifen zerschnittenen Sublimatgaze oder eine gleiche Menge Sublimatwatte werden in einem 300 ccm-Kölbchen mit 1 g Chlornatrium und 100 ccm heissem Wasser gemischt und nach dem Erkalten mit Wasser auf 300 ccm verdünnt. 150 ccm der filtrierten Flüssigkeit werden sodann mit 0,5 g schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon, darauf mit Natronlauge und endlich mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion zersetzt, worauf das unveränderte Eisenoxydulsalz mit Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) zurücktitriert wird. Die nach Abzug desselben von 0,5 g sich ergebende Menge mit 10 multipliziert gibt die zur Reduktion des in 100 g des Verbandmaterials enthaltenen Quecksilberchlorids erforderliche Quantität Eisenoxydul-Ammonsulfat, aus welcher sich das vorhandene Quecksilberchlorid leicht berechnen lässt, da 100 Teile des Eisenoxydul-Ammonsulfats 69,08 Teile Quecksilberchlorid entsprechen.“ [1])

Die Methode gestattet in einfacher und sicherer Weise, sowie in kürzester Frist die Wertbestimmung der Sublimat-Verbandstoffe.

Verfasser hat aus Apotheken bezogene und vor längerer Zeit selbstbereitete Quecksilberchlorid-Verbandstoffe untersucht und gefunden, dafs sämtliche Präparate entweder neben Quecksilberchlorid oder ausschliefslich das in diesem Falle unwirksame Quecksilberchlorür enthielten.

Die Ermittelung des Gehaltes an Quecksilberchlorür geschieht durch Behandlung von 20 g Verbandmaterial mit verdünnter Salzsäure und Kaliumchlorat, Verjagen des überschüssigen Chlors in der Wärme und Verdünnen mit Wasser auf 300 ccm. In 150 ccm des Filtrats wird, wie oben beschrieben, der Gehalt an Quecksilberchlorid ermittelt, von demselben die durch Extraktion mit kochsalzhaltigem Wasser erhaltene Menge in Abzug gebracht und die Differenz auf Quecksilberchlorür berechnet. 100 Teile Quecksilberchlorid entsprechen 86,92 Teilen Quecksilberchlorür.

In 100 g Verbandstoff wurden gefunden:

	Quecksilberchlorid	Quecksilberchlorür
1. Verbandgaze } Handelswaaren	0,35	—
2. Verbandgaze } Handelswaaren	0,232	0,200
3. Verbandgaze } Handelswaaren	0	0,174
4. Verbandgaze } Handelswaaren	0	0,2706
5. 1 Jahr alte Verbandwatte, selbst bereitet .	0,140	0,36
6. 6 Monate alte Verbandgaze, selbst bereitet	0,186	0,2902

Die Menge des gefundenen Quecksilberchlorürs ist, wie man aus Vorstehendem ersieht, eine sehr erhebliche und verdient, da derselben entsprechend die Sublimatverbandstoffe Einbusse an ihrer Wirksamkeit erleiden, alle Beachtung. *(Pharm. Centralh. 28, 506.)*

Zur Prüfung des Natriumbicarbonat hatte C. S. in Bonn mitgeteilt, dafs er die von der Pharmakopöe-Kommission vorgeschlagene Prüfungsmethode desselben auf Monocarbonat mittels Phenolphtaleïn (siehe Archiv, Bd. 225 S. 293) vielfach versucht, aber noch kein Präparat im Handel gefunden habe, was die Probe ausgehalten habe und er deshalb dieselbe als zuweitgehend bezeichnen müsse. Dem entgegen konstatieren G. Vulpius,

[1]) Die Kaliumpermanganatlösung ist mit Hilfe einer gewogenen Menge Eisenoxydulsalz einzustellen. Man löst 0,5 Eisenoxydul-Ammonsulfat in schwefelsäurehaltigem Wasser und versetzt mit Kaliumpermanganatlösung bis zur Rötung.

Th. Salzer und O. Schlickum, dafs die von ihnen untersuchten Fabrikate, gleichviel ob die Untersuchung unmittelbar nach dem Einkauf oder nach mehrmonatlicher Aufbewahrung oder nach öfterem Öffnen des Standgefäfses vorgenommen worden sei, sich fast immer indifferent gegen Phenolphtaleïn verhalten hätten, es also doch wohl nicht schwer sein könne, probehaltige Salze im Handel zu erlangen. — Freilich mufs die Ausführung der Probe auch genau nach Vorschrift geschehen; insbesondere mufs man die durch sanftes Bewegen zu bereitende Lösung von 1 g Natriumcarbonat in 20 ccm Wasser bei Normaltemperatur ausführen und man darf nicht mehr als 3 Tropfen von der Phenolphtaleïnlösung zusetzen. — So ausgeführt, besitzt diese Prüfungsweise eine viel zuverlässigere Gleichmäfsigkeit, als die Biltz'sche Probe, die von C. S. bevorzugt wird. *(Pharm. Centralh. 28, 569 u. 597.)* *G. H.*

Vom Auslande.

Naregamia alata. Dymock erwähnt in seiner „Materia medica of Western India“ einer Meliacee, Naregamia alata, welche dort seit Jahren als kräftiges Emeticum Verwendung findet und in seiner Wirkung der Ipecacuanha nicht nachsteht. Die Drogue stellt den gedrehten Wurzelstock mit den kleinen Nebenwurzeln dar; letztere sind von schmutziggrüner Farbe. Auf dem Querschnitt zeigt die Wurzel eine dicke, braune Aufsenrinde, heller gefärbte innere Rinde und gelbe Holzpartien. Ein Tropfen Jodlösung auf den Querschnitt gebracht, bewirkt sofortige Blaufärbung. Die Pflanze, von welcher nur eine Art in Indien bekannt ist, ist eine Staude, die meist nur eine Höhe von 25—30 cm erreicht, mit zarten glatten Zweigen und dreifach gefiederten Blättern. Die Endblättchen sind gröfser als die seitlichen; letztere sitzend; Blüten weifs, einblumig, achselständig mit gelben Griffeln; Frucht eine dreifächerige, in Klappen aufspringende Kapsel.

Das wirksame Prinzip befindet sich zum Unterschiede von der Ipecacuanha im Rindenteil.

Der ätherische Auszug der feingepulverten Wurzel enthält ein Alkaloid, ein oxydierbares fettes Öl und Wachs. Das Alkaloid wird daraus nach dem Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure durch die gewöhnlichen Fällungsmittel abgeschieden und stellt nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung eine spröde, amorphe Masse dar. Mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure bildet es Krystallsalze. Mit konzentrierten Säuren behandelt, zeigt es keine charakteristische Färbung. Aus seinen Lösungen wird es durch Gerbsäure, Quecksilberjodidjodkalium, phosphormolybdaensaures Natrium und durch Jod gefällt. Vom Emetin unterscheidet sich dieses Alkaloid durch die Bildung von nadelförmigen Krystallen mit Säuren, sowie dadurch, dafs es durch Chlorkalk und Essigsäure nicht gefärbt wird. Auf Grund dieser charakteristischen Eigenschaften wurde das Alkaloid nach der Stammpflanze von Hooper, der es zuerst darstellte, Naregamin benannt. Das fette Oel ist in Alkohol und verdünnter Natronlauge mit braunroter Fluorescenz löslich; das Wachs ist in Alkohol unlöslich: es färbt sich mit Schwefelsäure braun, später schwarz.

Der weingeistige Auszug der Wurzel enthielt nur Zucker und geringe Mengen harziger Substanz.

Aus dem wässerigen Extrakt fällt Alkohol Gummi. Wird das eingedampfte Filtrat von Letzterem mit 4 Vol. Alkohol behandelt, so scheiden sich nach längerem Stehen grofse, stickstoffhaltige rhombische Prismen von saurer Reaktion aus, welche Hooper ihrer Löslichkeit in Wasser

wegen für Asparagin hält. Die Stärkekörner von Naregamia sind denen des Reises sehr ähnlich. Das Pulver der Wurzel wirkt in Gaben von 1,2 g bei Erwachsenen brechenerregend. *(Pharm. Journ. and Transact., Oct. 15, 1887, p. 317—318).* *B.*

Phosphatbestimmungen im pathologischen Harn haben Vanni und Pons in gröfserem Umfange ausgeführt. Sie fanden, dafs bei Hirnkrankheiten im allgemeinen eine Verminderung der Phosphatausscheidungen durch den Harn stattfindet. und eine ähnliche Erscheinung auch bei Rückenmarksleiden und sogenannten Neurosen auftritt. So begreiflich diese Erscheinung bei Fällen von hysterischem Erbrechen sein mag, wo z. B. in Folge von hypertrophischen Zuständen das Körpergewicht von 74 auf 47 kg herabging, so auffallend ist sie bei einer Reihe anderer Verlaufsformen, welche von Gewichtszunahme begleitet sind. Häufig treten auch Schwankungen in der Ausscheidung von Phosphaten in dem Sinne ein, dafs auf eine Erhöhung derselben eine starke Verminderung folgt und Oscillationen der betreffenden Darstellungskurven entstehen. *(Annali di Chim. e Farmacol., 1887, Octobre, p. 259.)*

Dr. G. V.

C. Bücherschau.

Die neueren Arzneimittel. Für Apotheker, Ärzte und Droguisten bearbeitet von Dr. B. Fischer, Assistent am Pharmakologischen Institut der Universität Berlin. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. Zweite vermehrte Auflage. Berlin, Verlag von J. Springer. 1888. Preis (in Leinwand gebunden) 5 Mark.

Nach Verlauf von kaum zehn Monaten eine neue Auflage. — Das ist wohl die beste Empfehlung des Werkes und beweist, welche Anerkennung dasselbe gefunden hat. Die Anordnung des Stoffes ist in der zweiten Auflage im wesentlichen dieselbe geblieben, dagegen haben viele Mittel, den Fortschritten der Wissenschaft entsprechend, Zusätze erhalten oder Umarbeitungen erfahren. Ganz neu aufgenommen wurden: Wismutoxyjodid, Quecksilberphenylate, Amylenhydrat, Methyläthyläther, Methylat, Bromäthyl, Acetphenetidin, Betol und Antithermin. Die Anwendung und Wirkung der Arzneimittel findet sich im Vergleich zur vorigen Auflage etwas ausführlicher behandelt, auch sind den wichtigeren Stoffen einige in der Praxis bewährte Arzneiformeln beigegeben worden.

Das Werk ist als ein höchst zeitgemäfses jedem Apotheker angelegentlich zu empfehlen. *G. Hofmann.*

Die Gesetzgebung betreffend das Gesundheitswesen im Deutschen Reich für Behörden, Ärzte, Apotheker und Gewerbetreibende. Textausgabe mit Anmerkungen und Sachregister, zusammengestellt und erläutert von Dr. jur. C. Goesch und Dr. med. J. Karsten. Berlin und Leipzig, Verlag von J. Guttentag, 1888. Preis 1,60 Mark.

Das vorliegende Bändchen (260 Seiten Taschenformat) ist das 27. der Guttentagschen Sammlung deutscher Reichsgesetze, Textausgaben mit Anmerkungen. Das kleine Werk berücksichtigt die Landesgesetzgebung nicht, bringt aber alle Reichsgesetze, die in irgendwelcher Beziehung

zum Gesundheitswesen stehen, und kann sich deshalb auch dem Apotheker recht nützlich erweisen. *G. Hofmann.*

Die Hauptthatsachen der Chemie. Für das Bedürfnis des Mediziners, sowie als Leitfaden für den Unterricht zusammengestellt von Erich Harnack, Professor der Medizin an der Universität Halle a. S. Hamburg und Leipzig. Verlag von Leopold Voss. 1887. Preis 2 Mark. — Das kleine, handliche Werkchen ist speziell für die Mediziner bestimmt, von denen Verfasser im Vorwort behauptet und durch eine Anzahl köstlicher Examensantworten illustriert, dafs die chemische Ausbildung weitaus der meisten derselben zu der Bedeutung, welche dieser Wissenschaft als einer Grundlage ärztlicher Bildung unbestritten zukomme, geradezu im umgekehrten Verhältnisse stehe. Ein näheres Eingehen auf das etwa 100 Seiten umfassende Werk erscheint an diesem Ort nicht nötig, es sei nur betont, dafs Harnack die Aufgabe, im knappen Rahmen die Grundbegriffe der Chemie, die Fundamente ihres Baues und die wichtigsten Thatsachen aus dem anorganischen wie organischen Gebiete in leicht verständlicher Darstellung zu geben, um so den Studierenden an ein folgerichtiges und präzises chemisches Denken zu gewöhnen und ihn zum sichern Beherrscher der chemischen Grundbegriffe zu machen, recht gut gelöst hat.

Geseke. *Dr. Carl Jehn.*

Lehrbuch der anorganischen Chemie mit einem kurzen Grundrifs der Mineralogie. Von Professor Dr. J. Lorscheid, weiland Rektor des Realprogymnasiums zu Eupen. Mit 230 in den Text gedruckten Abbildungen und einer Spektraltafel in Farbendruck. Elfte Auflage, bearbeitet von Dr. H. Hovestadt, Oberlehrer am Realgymnasium zu Münster. Freiburg im Breisgau. Herdersche Verlagshandlung. 1887. Preis 4 Mark.

Ein Werk, welches in elfter Auflage vorliegt, spricht für sich selbst und bedarf kaum noch einer lobenden Erwähnung, die Lorscheids Lehrbuch ohnehin schon mehrfach im Archiv gefunden hat. Als ich vor etwa drei Jahren Gelegenheit hatte, die zehnte Auflage desselben rühmend anzuerkennen, war der verdienstvolle Verfasser kurz zuvor aus dem Leben geschieden. Die Verlagsbuchhandlung war deshalb genötigt, für die inzwischen wiederum notwendig gewordene neue Auflage einen anderen fachkundigen Bearbeiter zu suchen, den sie in Dr. Hovestadt gefunden hat. Derselbe hat die bewährte Einrichtung des Werkes beibehalten, aber am Inhalte desselben, entsprechend den Fortschritten der Wissenschaft, zahlreiche Abänderungen vorgenommen. Indem ich auf frühere, ausführlichere Besprechungen von Lorscheids Lehrbuch in diesem Archiv verweise, will ich nur kurz betonen, dafs die damals gerühmten Vorzüge des Werkes auch unter dem neuen Bearbeiter demselben ganz und voll verblieben sind. Eine Bereicherung hat das Buch unter anderem dadurch erfahren, dafs eine kurze, gut verständliche Auseinandersetzung über das „periodische System der Elemente“ demselben einverleibt ist, während es durchaus zu billigen ist, dafs dieses doch eigentlich erst in seinen Hauptmomenten fixierte System noch nicht zur Grundlage eines Werkes genommen ist, welches in erster Linie als Lehrbuch für Realgymnasien und ähnliche Anstalten dienen soll. Dagegen hätte der Verfasser wohl der gebräuchlichen Nomenklatur gerecht werden können. Bezeichnungen wie „chlorsaures Kali“, „schwefelsaures Natron“, „salpetersaures Bleioxyd“ und dergleichen mehr sind nicht mehr üblich und ent-

sprechen vor allem auch nicht mehr der jetzt allgemein giltigen Auffassung der Salze. Auch die Anwendung der Typenformeln ist derart veraltet, dafs sie ruhig beseitigt werden konnte, zumal die Strukturformeln, die allerdings vielfach auch herangezogen werden, zweifelsohne dem Verständnisse ungleich zugänglicher sind und dadurch dem Gedächtnisse sich weit besser einprägen. Dies sind jedoch so kleine, unwesentliche Mängel, dafs dadurch der Wert des Buches, welches aufs beste empfohlen werden darf, nicht im geringsten beeinträchtigt wird.

Geseke. *Dr. Carl Jehn.*

Die natürlichen Pflanzenfamilien nebst ihren Gattungen und wichtigeren Arten insbesondere der Nutzpflanzen, von A. Engler und K. Prantl. Leipzig, Verlag von W. Engelmann. 1887.

Erschienen Lieferung 12 und 13. Die 12. Lieferung bringt die Fortsetzung über die Gramineen (II. Teil 2. Abteil. Bogen 4—6) von E. Hackel. St. Pölten, und zwar zunächst S. 49—57 Fortsetzung und Schlufs der Agrostideen mit den deutschen resp. mitteleuropäischen Gattungen Coleanthus Seid., Agrostis L., Calamagrostis Roth., Ammophila Rost. und Apera Adans. Von den folgenden zu Tribus IX, Aveneae, gehörenden 23 Gattungen zählen 6 — Holcus L., Corynephorus Beauv., Avena L., Archenatherum Beauv., Gaudinia Beauv., Danthonia Dc., von Trib. X, Chlorideae (26 Gattungen), nur die Gattung Cynodon L., von Trib. XI, Festucaceae (76 Gattungen), 17 — Sesleria Scop., Arundo L., Phragmites Trin., Triodia Brown., Molinia Schrk., Eragrostis Host., Koeleria Pers., Melica L., Briza L., Dactylis L., Cynosurus L., Sclerochloa Beauv., Poa L., Glyceria Brown., Festuca L., Bromus L. und Brachypodium Beauv., von Trib. XII, Hordeae (19 Gattungen), 9 — Nardus L., Lolium L., Lepturus Brown., Agropyrum Gärtn., Secale L., Triticum L., Hordeum und Elymus L., zu den mitteleuropäischen. Den Schluss der Lieferung bilden die tropischen Bambuseae, Trib. XIII, mit 23 Gattungen. Zahlreiche ganz vorzügliche Einzelbilder (189 in 60 Bildern), welche den verschiedenen Gattungen beigefügt sind, veranschaulichen das im Text Gesagte. Eine Holzschnitttafel zeigt uns ein nach der Natur aufgenommenes Landschaftsbild mit Büschen von Bambusa arundinacea Retz.

Lieferung 13 (II. Teil 1. Abteil. Bogen 10—12) fährt fort in der eingehenden Besprechung der Angiospermen (A. Engler), und zwar zunächst der Befruchtungsorgane, deren Vereinigungen, Umwandlungen, der Entwickelung der Pollenzellen etc. unter Beigabe zahlreicher instruktiver Zeichnungen. Kap. VIII handelt von den Fruchtblättern und ihren Teilen, Kap. IX von der Befruchtung, Kap. X von der Entwickelung des Embryos und des Nährgewebes sowie der Samenschale, und Kap. XI von den Früchten der Angiospermen, den echten und den Scheinfrüchten. Verfasser unterscheidet bei den ersteren: I. Trockenfrüchte, mit trockenem, gleichartigem, holzigem, häutigem oder lederartigem Perikarp: 1. Schliefsfrüchte (Nufs oder Nüfschen — Caryopsis — Achänium — Flügelfrucht), 2. Bruchfrüchte (viele Leguminosen), 3. Spaltfrüchte (Umbelliferen), 4. Springfrüchte (Balgfrucht, Hülse, Kapsel etc.), II. Steinfrüchte (Drupae), III. Beerenfrüchte (Baccae). Bei Kap. XII, Bestäubung, werden die von Ende des 17. Jahrhunderts bis in die neueste Zeit datierenden verschiedenen wichtigeren Theorien aufgezählt und auf eine Reihe dieselbe betreffender Arbeiten hingewiesen. Den Schlufs bildet die Betrachtung der Blütenstände in Kap. XIII. Verfasser unterscheidet einfache und zusammengesetzte; erstere führt er zurück auf I. den traubigen (racemösen) Typus, charakterisiert durch die unbestimmte Zahl der von einer relativen Hauptachse gebildeten Nebenachsen — racemus, umbella, spica und

capitulum —, II. den trugdoldigen (cymösen) Typus, bei dem die Zahl der Nebenachsen bestimmt ist. Auf die bei den zusammengesetzten Blütenständen auftretenden mannigfachen Modifikationen ist Bezug genommen. S. 183—186 folgt die Charakteristik der Typhaceae (Monocotyledoneae) von A. Engler, mit 9 Einzelbildern in 2 Figuren. Nach Angabe der hierauf bezüglichen wichtigsten Literatur werden die hervorragenden Merkmale der Blüten-, Befruchtungs- und Vegetationsorgane, die Blütenverhältnisse, Bestäubung, Frucht und Samen besprochen. Sie gehören auf die niedrigste Stufe der Monocotyledonen. S. 186—191 erörtert Graf Solms-Lanbach die ausschliefslich den Tropen angehörige Familie der Pandanaceae in gleich eingehender Weise (mit 20 Einzelbildern in 2 Figuren) wie die bisher besprochenen. Auch die Anordnung ist dieselbe. Die Familie hat verwandtschaftliche Beziehungen zu den Palmen und Araceen; man unterscheidet die Gattung Freycinetia Gaud. und Pandanus L. fil., beide in ihren zahlreichen, sich nahestehenden Arten nur ungenügend bekannt. Die Bedeutung und der hohe Wert dieses Werkes ist bei jeder Besprechung hervorgehoben. *Bertram.*

Gæa. Natur und Leben. Centralorgan zur Verbreitung naturwissenschaftlicher und geographischer Kenntnisse etc.

Mit dem vorliegenden XI. und XII. Hefte schliefst der 23. Jahrgang dieser rühmlichst bekannten Zeitschrift ab. In dem ersteren sind die vorläufigen Beobachtungsergebnisse der totalen Sonnenfinsternis vom 19. August niedergelegt. Dann folgen Betrachtungen über die Entwickelung der Physik in den letzten 100 Jahren (Schlufs im XII. Heft), gestützt auf eine im Verlage von Vieweg & Sohn in Braunschweig erschienene gröfsere Arbeit von Dr. Rosenberger. Ein weiterer Aufsatz betrifft die deutsche physikalisch-technische Reichsanstalt, deren Einrichtung, Verwaltung und Aufgaben, ihre Bedeutung und ihren Einflufs als Staatsanstalt auf alle Gebiete der exakten Wissenschaften und der höheren technischen Mechanik. Hieran schliefst sich eine interessante Abhandlung von L. Graf Pfeil, betreffend die Temperaturveränderungen auf der Erdoberfläche, die er auf bestimmt nachzuweisende Veränderungen im Druck unserer Atmosphäre, wie in der Gestaltung der Erdoberfläche und der Höhenlage ihrer Gewässer zurückführt. Weiter folgt die Fortsetzung eines in einem früheren Hefte der Zeitschrift enthaltenen Aufsatzes von K. Ochsenius über das Alter einiger Teile der südamerikanischen Anden. Im letzten Hefte findet sich die Wiedergabe eines im polytechnischen Verein zu München gehaltenen Vortrags über „die Mechanik im Weltall" von Dr. Güttler, ein Bericht über die zu Nürnberg im August abgehaltene Anthropologen-Versammlung, wie auch der deutschen Naturforscher und Ärzte in Wiesbaden; der auf dieser von Prof. Dr. Wiscilenus gehaltene und hier wiedergegebene Vortrag über die Entwickelung der Lehre von der Isomerie der chemischen Verbindung beansprucht unser besonderes Interesse. Auch der von Prof. Preyer „über Naturforschung und Schule" gehaltene Vortrag ist für uns von Bedeutung. Am Schlufs beider Hefte finden sich wie bisher die bekannten Rubriken, wie naturwissenschaftliche Beobachtungen etc.; dem letzten ist ein vollständiges Inhaltsverzeichnis des ganzen Bandes angefügt. Ein Blick auf dasselbe dokumentiert den hohen Wert der Zeitschrift und der Name des Herausgebers, wie die der zahlreichen Mitarbeiter, bürgen, dafs auch der 24. Jahrgang zeitgemäfsen Anforderungen Rechnung tragen wird. *Bertram.*

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

1888. Januar.[2]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XV. Jahrgang, Bd. 226, Hft. 2. (3. Reihe, Bd. 26, Hft. 2.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins.

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande

unter Redaktion von Professor E. Reichardt in Jena.

Inhalt:

A. Originalmitteilungen.

Seite

Arbeiten der Pharmakopöe-Kommission des Deutschen Apotheker-Vereins 41

Dr. Y. Shimoyama, Beiträge zur Kenntnis der Bukublätter 64

Dr. Emil Pfeiffer, Derzeitige Verhältnisse der Kaliwerke 70

E. Reichardt, Mitteilungen über Gesundheitspflege 79

B. Monatsbericht.

Seite

A. Stromann, Über krystallisiertes Quecksilberjodür und Quecksilberbromür 80

Th. Weyl, Über Saffransurrogate und „erlaubte“ Farben 81

Ch. Göttig, Hydratbildung des Lithiumhydroxyds aus alkoholischer Lösung 81

Victor Meyer, Über die Haltbarkeit antiseptischer Sublimatlösungen 81

E. Nölting u. Th. Stricker, Über die Monojodphenole . . 81

Ludwig Reese, Die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Amidosäuren . 82

S. Levy und P. Engländer, Über die Oxydation des Copaivabalsamöles 82

Guareschi, Die Ptomaïne . . 83

Albertoni, Das Verhalten von Alkohol und Aldehyd im Organismus 84

Vitali, Das Guajakharz als Eiterreagens 84

Buisin, Eine neue Quelle der Caprinsäure 85

Prévost und Binet, Die physiologische Wirkung von Cytisus Laburnum 85

Laborde und Magnau, Die Giftigkeit der einz. Gärungsalkohole 85

Jaillet, Eisenpeptonat in Lösung 86

Saccharinelixir 86

Ditte, Die Wirkung der Kohlensäure auf einige Basen 86

Saccharin des Handels 87

Gravill, Saccharin 87

C. Bücherschau.

Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1888. Von Dr. Joseph Maria Eder, k. k. Professor 88

Ausgegeben den 31. Januar.

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 *M*.

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstrasse No. 3/4, einzusenden.

Anzeigen.

Soeben erscheint in dem unterzeichneten Verlage,
herausgegeben von der **Armen-Direktion zu Berlin:**
Neu bearbeitete Ausgabe für 1888.

FORMULAE MAGISTRALES
BEROLINENSES.

Mit einem Anhange, enthaltend: [11]
1. **Die Handverkaufs-Preise in den Apotheken.**
2. **Anleitung zur Kosten-Ersparnis beim Verordnen von Arzneien.**

Gr. 8°. geheftet und beschnitten 0.50 *M*.

Berlin SW., Schönebergerstrasse 26.
R. Gaertner's Verlagsbuchhandlung **Hermann Heyfelder.**

Warmbrunn, Quilitz & Co.

WARMBRUNN, QUILITZ & CO. BERLIN, C.

40. Rosenthalerstrasse 40.
Berlin, C.

WARMBRUNN, QUILITZ & CO. BERLIN, C.

Eigene Glashüttenwerke und Dampfschleifereien.
Mechanische Werkstätten, Emaillir-Anstalt und Schriftmalerei.
Vollständige Einrichtungen von Apotheken und Chem. Laboratorien.
Sämtliche Apparate, Gefäfse und Geräte für solche. [12]

ARCHIV DER PHARMACIE.

26. Band, 2. Heft.

A. Originalmitteilungen.

Arbeiten der Pharmakopöe-Kommission des Deutschen Apothekervereins.

Aloë.

Aloë.

Der eingekochte Saft der Blätter von Aloë ferox, A. spicata, A. vulgaris, A. lingua und wohl noch anderer Aloë-Arten des Kaplandes. Dunkelbraune, leicht in grofsmuschelige, glasglänzende Stücke und in scharfkantige, rötliche bis hellbraune, durchsichtige Splitterchen brechende Masse von eigentümlichem Geruche und *eigenartig bitterem* Geschmacke. 5 Teile Aloë geben mit 10 Teilen siedenden Wassers eine fast klare Lösung, aus welcher sich jedoch in der Kälte ungefähr 3 Teile wieder abscheiden. Reines Chloroform wird selbst im Sieden durch Aloë gar nicht, reiner Äther nur sehr schwach gelblich gefärbt.

In der Wärme des Wasserbades darf die Aloë anfangs erweichen, doch nicht zusammenfliefsen; *auf dem Wasserbade* völlig ausgetrocknet und auf das feinste zerrieben, gibt sie ein gelbes Pulver, welches bei 100° nicht zusammenbacken, noch seine Farbe verändern darf. Eine Lösung in 5 Teilen Weingeist mufs auch in der Kälte klar bleiben.

Vorstehender Artikel hat wenig Veränderungen erlitten. Zunächst wurde bei Erwähnung des Geschmacks die nähere Bezeichnung eigenartig bitter hinzugefügt, da der bittere Geschmack ein wesentliches Merkmal der Aloë ist. Sodann fand eine Umstellung der Sätze statt, insofern die Löslichkeitsverhältnisse der Aloë gegen siedendes Wasser und Weingeist, sowie das Verhalten dieser Lösungen in der Kälte, gleich den Angaben ihres Verhaltens gegen Chloroform und Äther in den beschreibenden Teil gesetzt wurden. Es entspricht dies dem regelmäfsigen

Brauche der Pharmakopöe, die Charakteristika einer Ware im beschreibenden Teile abzuhandeln. Sie bleiben darum nicht minder Bedingungen einer guten Ware, wie die im zweiten Absatze gestellten direkten Anforderungen. Zu letzteren zählt das Verhalten der Aloë in der Wärme, wodurch ihr Wassergehalt markirt und ihre Reinheit erwiesen wird. Da Bedenken sich erhoben gegen die Anforderung, dafs eine völlig getrocknete Aloë bei 100° nicht zusammenbacken dürfe, wurde der Zusatz: „im Wasserbade getrocknet“ beigefügt. Nur in mäfsiger Wärme ausgetrocknete Aloë backt in der Regel bei 100° zusammen; hat man sie aber im vollen Wasserbade ausgetrocknet, so bleibt sie pulverig, wenn man sie fein zerrieben in einem trocknen Reagiercylinder in siedendes Wasser bringt.

Alumen.

Kali-Alaun.

Farblose, durchscheinende, harte, regulär-oktaëdrische Krystalle oder krystallinische Bruchstücke, oberflächlich bestäubt, in 10,5 Teilen Wasser löslich, in Weingeist unlöslich. Die wässerige Lösung von saurer Reaktion, stark zusammenziehendem Geschmacke gibt mit Natronlauge einen weifsen gelatinösen, im Überschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag, welcher auf *genügenden* Zusatz von Ammoniumchlorid wiedererscheint. *In der gesättigten Lösung erzeugt Weinsäure bei kräftigem Schütteln nach einiger Zeit krystallinischen Niederschlag.*

Die wässerige Lösung (1 = 20) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert und durch Kaliumferrocyanidlösung *nicht sofort* bläulich gefärbt werden. Der bei gewöhnlicher Temperatur durch Natronlauge entstandene Niederschlag löse sich im Überschusse derselben vollständig auf, ohne *selbst beim Erwärmen* den Geruch nach Ammoniak zu verbreiten; auch darf diese Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt werden.

Die Hinzufügung des Wortes: „genügend“ beim Zusatze des Ammoniumchlorids zur Wiederausscheidung des Aluminiumhydroxyds aus der alkalischen Lösung empfiehlt sich, da bei starkem Vorwalten der Natronlauge ein nur geringer Zusatz von Chlorammoniumlösung die Wiederausscheidung nicht hervorruft. Auch fand die Aufnahme der Reaktion des Kaliums statt, besonders in Rücksicht auf das kaliumfreie Aluminium sulfuricum.

Bei der Prüfung des Alauns auf Eisen wurde das Verbot einer sofort eintretenden Bläuung an Stelle der erst nach zehn Minuten gestatteten bläulichen Färbung aufgenommen. Die Empfindlichkeit des

Ferrocyankaliums gegen die Eisensalze, sowohl Oxydsalze wie Oxydulsalze, ist so grofs, dafs 2 Tropfen des Reagenzes in der Lösung (1 = 20) eines Alauns mit nur 0,01 Proz. Eisenvitriol sofort eine ganz schwache Bläuung ergeben, bei 0,05 Proz. Eisenvitriol wird dieselbe deutlich und bei 0,1 Proz. schön blau. Bei solcher Empfindlichkeit ist das Verbot einer sofort eintretenden bläulichen Färbung der Forderung völliger Abwesenheit von Eisen gleich zu erachten. Der von Ph. G. II gestattete Eintritt einer schwachen Bläuung nach 10 Minuten empfiehlt sich nicht, da selbst eine eisenfreie Alaunlösung auf Zusatz von Ferrocyankaliumlösung beim Stehen allmählich einen bläulichen Ton annimmt, wie dies auch mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser thut.

Der Nachweis eines Ammoniakgehaltes durch die Geruchprobe ist bei der grofsen Verdünnung und der an sich nur geringen Menge Ammoniak in der Kälte wenig empfindlich. Um mehrere Prozente Ammoniak-Alaun hierdurch herauszufinden, wird eine Erwärmung der Mischung erforderlich. Die Heranziehung der Nebelbildung mittels eines mit Salzsäure benetzten Glasstabes kann im vorliegenden Falle, als eine allzu empfindliche Probe, nicht empfohlen werden.

Alumen ustum.

Gebrannter Alaun.

Hundert Teile gepulverten Alauns werden in dünner Schicht so lange bei 50° getrocknet, bis sie etwa 30 Teile an Gewicht verloren haben, und dann in einer Porzellanschale im Sandbade unter beständigem Umrühren so lange bei einer 160° nicht überschreitenden Temperatur erhitzt, bis der Rückstand nur 55 Teile an Gewicht beträgt.

Es sei ein weifses Pulver, welches beim gelinden Glühen nicht mehr als 10 Proz. an Gewicht verlieren darf und sich in *30* Teilen Wasser langsam, aber klar auflösen mufs. *Die Lösung zeige die Reaktionen des Kali-Alauns.*

Ph. G. II verlangt vom gebrannten Alaun klare Löslichkeit in 25 Teilen Wasser. Da zur Erfüllung dieser Forderung oft mehr wie 1 Tag erforderlich ist, die Lösung in 30 Teilen Wasser sich aber viel schneller klärt, es ja auch gar wenig darauf ankommt, dafs es gerade 25 Teile Wasser sind, so hat die Kommission beschlossen, zur Prüfung auf die Löslichkeit 30 Teile Wasser vorzuschreiben. Mit dieser Lösung lassen sich dann sowohl die Reaktionen auf Identität wie auf Reinheit anstellen, was im Falle der Nichtselbstbereitung nötig ist und worauf hinzuweisen die Kommission sich veranlafst sah. Der kürzeste Identitätsnachweis ist der, dafs die Lösung des gebrannten Alauns in Natronlauge (1 = 5) durch

4*

überschüssiges Chlorammonium gelatinös, durch überschüssige Weinsäure krystallinisch gefällt wird.

Eine Namensänderung in Alumen siccum, analog dem Natrium carbonicum und N. sulfuricum siccum u. a., wurde von der Kommission abgelehnt; nicht allein, dafs die übrigen europäischen Pharmakopöen den Alaun noch wirklich brennen lassen, resultirt auch durch diese ältere Bereitungsweise ein viel lockeres Pulver, welches zum Einblasen in die Rachenhöhle u. dergl. ungleich besser sich eignet, als das Präparat der Ph. G. II. Die endgültige Entscheidung ist in der Frage der Bereitung vorliegenden Arzneimittels noch abzuwarten.

Aluminium sulfuricum.

Aluminiumsulfat.

Weifse, krystallinische Stücke, welche sich in 1,2 Teilen kaltem, weit leichter in heifsem Wasser lösen, in Weingeist aber unlöslich sind. Die wässerige Lösung von saurer Reaktion und saurem, zusammenziehendem Geschmacke gibt mit Baryumnitrat einen weifsen, in Salzsäure unlöslichen und mit Natronlauge einen farblosen, gelatinösen, im Überschusse löslichen Niederschlag, *der sich auf genügenden Zusatz von Ammoniumchlorid wieder ausscheidet.*

Die filtrierte wässerige Lösung (1 = 10) sei farblos *und werde auf Zusatz einer gleichen Menge der volumetrischen Natriumthiosulfatlösung nach 5 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt.* 1 g, in 10 ccm Wasser gelöst, darf durch 1 Tropfen Tanninlösung entweder nicht oder nur bläulich gefärbt werden.

Über vorstehendes Präparat, welches ausschliefslich zur Darstellung des äufserlich zur Verwertung gelangenden Liquor Aluminii acetici dient, gehen die Ansichten weit auseinander. Ein Teil von denen, welche letztgenannten Liquor in grofsen Quantitäten zu Verbänden u. dergl. bereiten, verlangt mit Entschiedenheit ein wohlfeiles Mittel, sie begnügen sich mit dem sog. doppelt raffinierten Aluminium sulfuricum, welches sechsmal billiger als das Präparat der Ph. G. II und auch eisenfrei ist, den schwachen Überschufs an freier Schwefelsäure durch ein kleines Mehrquantum an Calciumcarbonat (das natürlich vorkommende Salz) deckend. Die anderen beantragen, das Mittel zu streichen, und empfehlen zur Bereitung der Aluminiumacetatlösung das Aluminium acetico-tartaricum nach Athenstädt.

Sehen wir zur Zeit von diesen Vorschlägen ab, zu deren tiefgreifendem Einschneiden die Kompetenz der Pharmakopöe-Kommission des Deutschen Apothekervereins nicht hinreicht, so drängt das in Rede stehende Präparat der Ph. G. II zu nachfolgenden Verbesserungsvorschlägen:

Zunächst empfiehlt sich zur vollständigen Charakterisierung des Aluminiums der Zusatz, dafs die Lösung der Thonerde in Natronlauge durch hinreichenden Zusatz von Ammoniumchlorid gelatinös gefällt wird.

Die Bestimmung etwa vorhandener freier Schwefelsäure geschieht nach der Ph. G. II durch Titrierung der Gesamtmenge der Schwefelsäure. Dieselbe hat jedoch keinen Wert, wenn nicht zugleich auch die Menge des Aluminiums bestimmt wird. Ein wohl selten fehlender Gehalt an Kaliumsulfat einerseits, eingetretene teilweise Verwitterung andrerseits machen den Schwefelsäuregehalt schwankend, ohne die Neutralität zu verändern. Ein sicheres und bequemes Mittel zur Ermittelung freier Säure in Neutralsalzen besitzen wir im Natriumthiosulfat, welches durch Einwirkung derselben sich zersetzt und in kurzer Zeit Schwefel ausscheidet. Neutrales Aluminiumsulfat verändert die volum. Natriumthiosulfatlösung nicht sofort; erst nach 10 Minuten wird eine ganz schwache Opalescenz bemerkbar, bleibt aber selbst nach Stunden durchscheinend. Sie ist eine Folge der an die Thonerde lose gebundenen Schwefelsäure. Enthält das Aluminiumsulfat jedoch nur wenige Prozente ungebundener Schwefelsäure, so erfolgt bereits nach wenigen Minuten Trübung. Beeinem Gehalte an 1 Proz. freier Säure erfolgt erst nach 20 bis 30 Minuten undurchsichtige Trübung; übersteigt die Menge der ungebundenen Schwefelsäure 1 Proz., so geht die Opalescenz schon früher in undurchsichtige Trübung über, bei 2 Proz. bereits nach 15 Minuten. Wird nun nach 5 Minuten nur eine lichte Opalescenz verlangt, so darf der Gehalt an freier Säure 2 Proz. nicht übersteigen — weder ein unbilliges, noch ein rigoroses Verlangen.

Ammoniacum.

Ammoniakgummi.

Das Gummiharz der Ammoniakdolde, Dorema Ammoniacum. Es besteht aus losen mehr oder weniger zusammenhängenden Körnern oder grösseren Klumpen von bräunlicher, auf dem frischen Bruche trübe weifslicher Farbe. In der Kälte spröde, erweicht es in der Wärme, ohne klar zu schmelzen; sein Geruch ist eigenartig, der Geschmack bitter und etwas scharf, unangenehm aromatisch. Mit dem dreifachen Gewichte Wasser zerrieben, bildet es eine weifse Emulsion, welche durch Natronlauge gelb, dann braun wird.

Übergiefst man es mit dem dreifachen Gewichte Salzsäure, so darf sich dieselbe, selbst beim Erwärmen auf 60 ^{0}, nicht färben.

Zum pharmaceutischen Gebrauche lasse man es in der Kälte hart werden, pulvere es und befreie es mittels eines Siebes von Unreinigkeiten.

Colophonium.

Geigenharz.

Das von Terpentinöl befreite Harz von Coniferen, vorzüglich der Pinus australis und Pinus Taeda. *Glasartig durchsichtige, oberflächlich bestäubte,* grofsmuschelig in scharfkantige Stücke springende, gelbliche oder hell*bräunliche* Masse, im Wasserbade zu einer zähen, klaren Flüssigkeit schmelzend, welche beim stärkeren Erhitzen schwere, weifse, aromatische Dämpfe ausgibt. Das Geigenharz löst sich langsam im gleichen Gewichte Weingeist und ebenso in gleichviel Essigsäure, *gibt auch mit Natronlauge eine klare Lösung.*

Zur näheren Beschreibung des Geigenharzes wurde die glasartige Durchsichtigkeit aufgenommen, welche Eigenschaft zwar häufig durch die oberflächliche Bestäubung Abbruch erleidet. Desgleichen entschied man sich zur Erwähnung der Löslichkeit des Harzes in Natronlauge (Kalilauge). Dagegen erschien die Angabe des spez. Gewichts entbehrlich, welches zwar bei den dunkleren Sorten im allgemeinen sich höher hält, sogar bis zu 1,10 steigt, dann jedoch häufig durch sandige Beimengungen verursacht wird und nach dem Umschmelzen und Kolieren oft ganz wesentlich fällt. Der an sich nur sehr geringe Gehalt an Terpentinöl bedingt zumeist die Variationen des spez. Gewichts, welches bei den schönen, hellen Sorten zwischen 1,068 und 1,085 schwankt.

Um keinen Zweifel zu lassen, dafs nur die klaren, hellfarbigen Sorten Geigenharz in Gebrauch zu ziehen seien, wurde statt des Ausdrucks „hellbraun“, dessen sich Ph. G. II bedient, „hellbräunlich“ gewählt.

Bei der Lösung in Weingeist kam die Angabe der Wärme von 60° in Wegfall, da das Geigenharz schon in gewöhnlicher Temperatur sich in gleichviel Weingeist ohne Schwierigkeit auflöst, andrerseits ein Erwärmen hierdurch nicht ausgeschlossen wird. Desgleichen wurde die Erwähnung der Ph. G. II, dafs in dieser Lösung in der Kälte sehr langsam Krystalle von Abietinsäure entstehen, als nichts beweisend unterdrückt.

Ferrum oxydatum saccharatum.

Eisenzucker.

Dreifsig Teile Eisenchloridlösung 30

werden mit

Einhundertfünfzig Teilen Wasser *150*

verdünnt, dann nach und nach unter Umrühren eine Lösung von

Sechsundzwanzig Teilen Natriumcarbonat *26*

in

Einhundertfünfzig Teilen Wasser *150*

mit der Vorsicht zugesetzt, dafs bis gegen Ende der Fällung vor jedem neuen Zusatze die Wiederauflösung des entstandenen Niederschlags abgewartet werde.

Nachdem die Fällung vollendet, wird der Niederschlag durch wiederholte Zugabe von Wasser und Abgiefsen der nach dem Absetzen klar überstehenden Flüssigkeit so lange ausgewaschen, bis das Ablaufende, mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt, durch Silbernitrat nur mehr opalisierend sich trübt; alsdann wird er auf einem angefeuchteten Tuche gesammelt und *nach dem Abtropfen gelinde ausgedrückt.* Hierauf vermischt man den Niederschlag in einer Porzellanschale mit

Fünfzig Teilen gepulverten Zuckers 50

und

Fünf Teilen Natronlauge 5

Die Mischung wird im Dampfbade *bis zur völligen Klärung digeriert*, darauf unter Umrühren zur Trockne verdampft, zu Pulver zerrieben und diesem so viel Zuckerpulver zugemischt, dafs das Gewicht der Gesammtmenge

Hundert Teile 100

beträgt.

Rotbraunes, süfses Pulver, schwach nach Eisen schmeckend, in 100 Teilen 3 Teile Eisen enthaltend und mit der 20 fachen Menge Wasser eine völlig klare, rotbraune, kaum alkalisch reagierende Lösung gebend, welche durch Kaliumferrocyanid für sich nicht verändert, auf Zusatz von Salzsäure aber zuerst schmutzig grün, dann rein blau gefärbt wird.

Die mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure erhitzte wässerige Lösung (1 = 20) darf nach dem Erkalten durch Silbernitrat nur opalisierend getrübt werden.

0,56 g des Präparats, in einer Stöpselflasche mit 3 ccm Salzsäure übergossen, nach vollzogener Lösung mit 20 ccm Wasser verdünnt und nach Zusatz von *0,3 g* Kaliumjodid wohlverschlossen eine Stunde in gelinder Wärme bei Seite gestellt, müssen nach Zusatz von etwas Jodzinkstärkelösung *2,8 bis 3 ccm* der Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung zur Bildung des ausgeschiedenen Jods gebrauchen.

Der Eisenzucker, dessen langatmiger lateinischer Name: Ferrum oxydatum saccharatum solubile, in vorstehender Abfassung um das letzte Beiwort gekürzt erscheint, hat eine durchgreifende Veränderung seiner Bereitungsweise erfahren, jedoch mit Belassung seines Gehaltes an metallischem Eisen.

Über die Inkonsequenzen der Darstellungsweise der Ph. G. II wurde ebensoviel seit Erscheinen der letzteren veröffentlicht, als über die geringe Löslichkeit des danach bereiteten Präparats vielerorts geklagt. Wenngleich durch Zusatz der Natronlauge zu dem durch Soda ausgefällten Eisenhydroxyd das Eisensaccharat sich gebildet hat, wird dieses Saccharat durch die weitere Behandlung, den Zusatz des Natriumbicarbonats, sowie des siedenden Wassers zum grofsen Teil wieder zerlegt, so dafs dem ausgeschiedenen Eisensaccharat eine gröfsere oder geringere Menge, meist eine ganz beträchtliche Quantität Eisenhydroxyd beigemischt auftritt. Sowohl der Zusatz des Bicarbonats, welcher auch ohne das siedende Wasser nach kurzer Zeit eine Ausscheidung bewirkt, wie der des siedenden Wassers, sowie auch das spätere Auswaschen mit heifsem Wasser entziehen nämlich dem Eisensaccharate, welches in Wirklichkeit Eisen*natrium*saccharat ist, einen Teil des zu seinem Bestehen nötigen Natriums. Mit der Abspaltung des letzteren ist auch ein Verlust an Zucker verbunden, so dafs dadurch eine mehr oder minder grofse Quantität Eisenhydroxyd entsteht. Nun vermag durch die spätere Erhitzung mit dem zugesetzten Zucker dieses Rest-Saccharat immerhin einen löslichen Eisenzucker zu bilden, wenn ihm nämlich noch nicht allzuviel Natrium entzogen worden. Hieraus erhellt, dafs die Gewinnung eines guten, leicht und vollständig löslichen Eisenzuckers nach Vorschrift der Ph. G. II so sehr häufig nicht gelingt. Dafs die Verfasser derselben selbst keine zu grofsen Anforderungen stellten, geht daraus hervor, dafs sie eine klare Lösung erst bei Anwendung *siedenden* Wassers fordern, obgleich ein guter Eisenzucker schon in gewöhnlicher Temperatur klar löslich sein mufs und sogar in gleichviel Wasser, wie er ja auch zu Syrupus Ferri oxydati saccharati im gleichen Teile Wasser gelöst werden soll.

Da die Löslichkeit von frischgefälltem Eisenhydroxyd in Zuckerlösung durch die Gegenwart freien Alkalis bedingt wird, ist der rationelle Weg zur Darstellung des Eisensaccharats vorgezeichnet. Durch Natriumcarbonat (nicht Ammoniak) gefälltes, wohlausgewaschenes Eisenhydroxyd wird durch Digestion mit Zucker und Natronlauge in Lösung geführt. Nun kann man in zweierlei Weise verfahren: entweder man nimmt einen ziemlichen Überschufs an Natronlauge und scheidet aus der gewonnenen Lösung das Saccharat mittels Weingeist aus — ein Weg, den bekanntlich *Hager* empfahl und der ein klar lösliches, aber meist stark alkalisches Präparat liefert; oder man sucht die Lösung des Eisenoxyds und die Bildung des Eisensaccharats mit einer nur geringen Menge Natronlauge zu bewirken. Letzteren Weg erstrebt die oben angegebene Vorschrift. Nach der Analyse von sorgsam mittels Weingeist ausgefälltem Eisensaccharat sollten schon 3 Teile Natronlauge zur Lösung des Eisenhydroxyds genügen; aber erfahrungsgemäfs reichen dieselben nicht stets hin zur Erzielung eines klar löslichen Produkts. Sie sind deshalb auf 5 Teile erhöht worden, ohne dafs darum der Eisenzucker stärkere

alkalische Reaktion annimmt. Wesentlich für einen guten Eisenzucker wurde auch gefunden, die Fällung des Eisenhydroxyds durch die Sodalösung mit der Vorsicht auszuführen, dafs, bevor eine neue Menge Soda zugesetzt werde, der zuvor entstandene Niederschlag wieder in Lösung gebracht worden; erst die letzten Anteile des Fällungsmittels dürfen eine dauernde Ausscheidung bewirken. Es ist zu vermuten, dafs nur in diesem Falle der Niederschlag eine geringe, ihm zur späteren Lösung nützliche Menge Natron aufnehme. Das ausgeschiedene Eisenhydroxyd wird zunächst in dem zur Fällung benutzten gröfseren Gefäfse mit möglichst viel Wasser vermischt, was man nach dem Absetzen und Abgiefsen der klar überstehenden Flüssigkeit noch einigemal wiederholt, bis das abgegossene Wasser die vorgeschriebene Chlorprobe aushält. Darauf sammelt man den Niederschlag auf einem befeuchteten leinenen Tuche, läfst wohl abtropfen, schlägt dann die Zipfel des Tuches zusammen und drückt oder wringt den Niederschlag mit den Händen vorsichtig und gelinde, um eine weitere Abgabe von Wasser zu erwirken, ihm jedoch so viel Feuchtigkeit zu belassen, dafs er nach Zugabe des Zuckerpulvers einen dünnflüssigen Syrup bilde. Durch Digestion im Wasserbade läfst sich derselbe mittels der Natronlauge in kurzer Zeit in völlige Klarheit überführen, worauf man ihn zur Trockne verdampft. Für den, welcher bei den verschiedenen Operationen nicht ohne Verlust an Eisenhydroxyd gearbeitet hat, wird es sich empfehlen, eine Gehaltsbestimmung nach dem Muster der vorgeschriebenen Prüfung an dem eingetrockneten Saccharat vorzunehmen, um nach dem Ausfalle derselben die Gröfse des späteren Zuckerzusatzes zu bemessen. Auf diese Weise läfst sich vermeiden, dafs das Präparat zu arm an Eisen ausfalle.

Der in obiger Weise gewonnene Eisenzucker löst sich mit rotbrauner Farbe klar in Wasser auf, ohne Unterstützung durch Wärme. Er genügt auch den übrigen Anforderungen der Ph. G. II im vollsten Mafse.

Die Gehaltsprüfung des Eisenzuckers ist eine einfache und sichere. Sie stimmt mit derjenigen des Ferrum carbonicum saccharatum ziemlich überein, weshalb hier auf die letzterem Präparate beigefügten Erläuterungen verwiesen werde. Die Umgehung des Glühens, der Erschöpfung des Glührückstandes mit Salzsäure und nachfolgenden Oxydation mittels Kaliumchlorats, welcher eine, die peinlichste Sorgfalt erheischende Verjagung des überschüssigen Chlors folgen mufs, sind Vorzüge, welche der vorgeschlagenen Methode zur bedeutenden Empfehlung gereichen. Bei den angegebenen Gewichtsmengen zeigt die Zahl der verbrauchten Kubikcentimeter der Natriumthiosulfatlösung direkt den Prozentgehalt an Eisen an.

Ferrum pulveratum.

Gepulvertes Eisen.

Feines, schweres, etwas metallisch glänzendes, graues Pulver, welches vom Magnete angezogen wird und durch verdünnte Schwefelsäure oder

Salzsäure unter Entwickelung von Wasserstoff gelöst wird. Diese Lösung gibt auch bei grofser Verdünnung durch Kaliumferricyanid einen tiefblauen Niederschlag.

2 g gepulvertes Eisen müssen sich in einer Mischung aus 15 g Salzsäure und *30 g* Wasser bis auf einen geringen Rückstand leicht auflösen. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas darf einen *mit Bleiacetatlösung (1 = 10) benetzten Papierstreifen innerhalb einiger Sekunden nicht mehr als schwach bräunlich färben und, angezündet, auf einer in die Flamme gehaltenen Porzellanfläche keine dunklen Flecken erzeugen.* Ein Teil der sauren Lösung darf nach Überschichtung mit Schwefelwasserstoffwasser an der Berührungsfläche keine dunkle Zone zeigen, ein anderer Teil derselben Lösung, nach Oxydation des Eisens durch Salpetersäure und Ausfällen des Oxyds durch überschüssiges Ammoniak, im Filtrat durch Schwefelammonium nicht weifs getrübt werden. Die Lösung des in Salzsäure unlöslichen Teils des Eisens in Salpetersäure darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser dunkel, noch durch überschüssiges Ammoniak blau gefärbt werden.

0,56 g des Eisenpulvers werden in 15 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Wasser auf 100 ccm verdünnt; 10 ccm dieser Flüssigkeit, mit Kaliumpermanganatlösung bis zur vorübergehend bleibenden Rötung versetzt und nach eingetretener Entfärbung mit 1 g Kaliumjodid in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche eine Stunde in gelinder Wärme bei Seite gestellt, müssen nach Zusatz von Jodzinkstärkelösung mindestens 9,8 ccm der Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jods gebrauchen.

Das Eisenpulver gelangt jetzt mit einem hohen Eisengehalte in den Handel; die besten Sorten zeigen über 99 Proz. Eisen. Dabei sind sie gänzlich frei von Kupfer, Blei, Zink und anderen Metallen, sowie auch von Arsen; aber ein kleiner Gehalt an Kohle, dazu Spuren von Schwefel und Phosphor, lassen sich nicht wohl vermeiden. Die an das Präparat zu stellenden Anforderungen haben sich hiernach zu richten. Während man gänzliche Abwesenheit des Arsens und der fremden Metalle verlangen mufs, ist der Schwefel in Spuren zu dulden und auf Kohle und Phosphor nur im allgemeinen zu prüfen. Ph. G. II verlangte, dafs das bei der Auflösung des Eisens in verdünnter Salzsäure sich entwickelnde Wasserstoffgas das mit Silbernitratlösung (1 = 2) benetzte Papier nicht sofort gelb oder braun färbe. Selbst geringe Spuren von Schwefel rufen aber schon nach wenigen Sekunden eine Gelbfärbung des Papiers hervor. Wollte man daher ein anerkannt gutes Stabeisenpulver nicht verwerfen,

so mufste man das Silbernitratpapier nur einen Moment über die Gefäfsöffnung halten. Dafs jedoch dabei keine genügende Prüfung auf Arsen möglich und ein arsenhaltiges Eisenpulver diese Probe aushalten würde, liegt klar auf der Hand. Daraus erwächst die Notwendigkeit, beide Prüfungen, die auf den Schwefel und das Arsen, zu trennen, erstere mit Bleiacetatpapier, letztere mittels der vereinfachten Marsch schen Probe auszuführen. Bei ersterer ist dann eine schwache Bräunung des Papiers zu gestatten, zumal bei der gröfseren Empfindlichkeit des noch feuchten, mit Bleiacetat getränkten Papiers; es darf jedoch keine dunkle Färbung oder Schwärzung in den wenigen Sekunden der Beobachtung entstehen. Bei der Arsenprobe ist eine völlige Erfolglosigkeit der Probe zu verlangen. Damit aber die Gasentwickelung eine, zumal für den Anfang, nicht allzu stürmische sei, vielmehr in gröfserer Gleichmäfsigkeit verlaufe, ist die Verdünnung der Salzsäure mit einer doppelt so grofsen Wassermenge vorgesehen.

Zur Bestimmung des Eisengehalts wurde die jodometrische Methode gewählt, wie sie in ähnlicher Weise bei Ferrum carbonicum und F. oxydatum saccharatum Platz gegriffen hat. Die vielen Klagen über die geringe Haltbarkeit der 1 promill. Kaliumpermanganatlösung, welche bei jedesmaligem Gebrauche eine Titrebestimmung nötig mache, verlangen eine Abhilfe. Ob letztere in einer Verstärkung der genannten Mafsflüssigkeit, vielleicht in der Umwandlung derselben in eine Zehntelnormallösung (3,16 g aufs Liter), zu suchen sei, oder in der völligen Beseitigung des Kaliumpermanganats als volumetrische Lösung und Einrangierung der 1 promill. Lösung desselben in die Reihe der gewöhnlichen Reagentien, darüber werden Verhandlungen bei Neubearbeitung der deutschen Pharmakopöe zu entscheiden haben. Da nun aber der bisherigen Permanganatlösung viel Unbeständigkeit, auch grofse Unbequemlichkeit in Handhabung und Berechnung anhaftet, so empfiehlt es sich zur Zeit, die Bestimmung des Eisenpulvers jodometrisch auszuführen, wenn dies auch mit Hilfe der Kaliumpermanganatlösung geschieht. Bei den in Vorschlag gebrachten Quantitäten ergibt sich aus dem Verbrauch der Natriumthiosulfatlösung die in 0,056 g vorhandene Eisenmenge; die Zahl der verbrauchten Kubikcentimeter zeigt, verzehnfacht, den Prozentgehalt des Präparats an Eisen an.

Kali causticum fusum.

Kaliumhydroxyd.

Trockene, weifse, schwer zerbrechliche, sehr ätzende, an der Luft feucht werdende Stücke oder cylindrische Stäbchen, welche auf der Bruchfläche ein krystallinisches Gefüge zeigen. Die wässerige Lösung, mit Weinsäure übersättigt, gibt einen weifsen, krystallinischen Niederschlag.

Wird das Kaliumhydroxyd in der doppelten Menge Wasser gelöst und mit der vierfachen Menge Weingeist gemischt, so darf sich nach

einigem Stehen nur ein sehr geringer Bodensatz bilden. Dieselbe Lösung mit der 15fachen Menge Kalkwasser gekocht, gebe ein Filtrat, welches in überschüssige Salpetersäure gegossen nicht aufbrausen darf. Werden 2 Volumen der mit verdünnter Schwefelsäure hergestellten Lösung (1 = 20) mit 1 Volumen Schwefelsäure gemischt und mit 2 Volumen Ferrosulfatlösung überschichtet, so darf keine braune Zone entstehen.

Die mit Salpetersäure übersättigte wässerige Lösung (1 = 100) darf weder durch Baryumnitrat *sofort verändert*, noch durch Silbernitrat *mehr als opalisierend* getrübt werden.

5,6 g des Präparats bedürfen zur Neutralisation mindestens 90 ccm Normalsalzsäure.

Vorsichtig aufzubewahren.

Bei vorstehendem Präparate wurden die Anforderungen in betreff des Chlorgehaltes auf dasjenige Mafs herabgesetzt, wie sie von der Ph. G. II bei Liquor Kali caustici aufgestellt sind. Durch Silbernitrat soll die mit der 15fachen Menge Wasser verdünnte Kalilauge, nach Übersättigung mit Salpetersäure, nicht mehr als opalisierend getrübt werden. Hiernach wäre es eine Unbilligkeit, vom Kali causticum fusum zu verlangen, dafs die gleich konzentrierte, 1proz. Lösung nach Übersättigung mit Salpetersäure erst nach 2 Minuten eine Trübung gebe. Schon bei einem Gehalte von 0,2 Proz. Kaliumchlorid (= 0,1 Proz. Chlor) tritt sofort schwache Opalescenz ein. Es liegt keine Berechtigung vor, das Kaliumhydroxyd chlorfreier zu verlangen, als wie die Kalilauge und das „reine" Kaliumcarbonat, dessen angesäuerte Lösung auch durch Silbernitrat opalisierend getrübt werden darf. — Anders liegt jedoch die Sache bei der Prüfung auf Schwefelsäure. Hier kann über das Gestatten einer Opalescenz (wie bei der Kalilauge) hinausgegangen werden, da das durch Weingeist gereinigte Ätzkali in der That so arm an Kaliumsulfat ist, dafs seine angesäuerte 1proz. Lösung durch wenige Tropfen Baryumnitrat gar keine, durch stärkeren Zusatz dieses Reagenzes erst nach 2 Minuten eine schwache Opalescenz erleidet. Es kann mithin die hohe Anforderung der Ph. G. II bei der Prüfung auf Schwefelsäure beibehalten werden. In obiger Fassung hat sie nur eine etwas vereinfachte Form erhalten.

Von einer Prüfung auf Kaliumnitrit, deren Ausführung mittels Jodzinkstärkelösung in der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung vorgeschlagen worden, konnte abgesehen werden, da dieselbe von der mittels Ferrosulfat ausgeführten Prüfung auf Salpetersäure mit einbegriffen wird. In der That zeigt Ferrosulfat nicht nur Salpetersäure, sondern auch salpetrige Säure durch eine braune Zone an.

Die Gehaltsbestimmung des Ätzkalis schien nicht unwichtig. Nimmt man 5,6 g desselben zur Neutralisierung, so zeigt die Zahl der verbrauchten Kubikcentimeter Normalsalzsäure direkt den Prozentgehalt des Präparates an Kaliumhydroxyd an. Nach dem Vorgange der Nordamerikanischen Pharmakopöe kann unbedenklich ein Minimalgehalt von 90 Proz. verlangt werden, da die besseren Handelssorten solchen Gehalt besitzen.

Zur Ausführung der Analyse werden 5,6 g Kalihydrat im Wasser zu 100 ccm gelöst und 10 ccm der gewonnenen Lösung zur Titrierung verwendet. Dieselben müssen mindestens 9 ccm Normalsalzsäure zur Neutralisierung verbrauchen.

Kalium aceticum.

Kaliumacetat.

Weifses, etwas glänzendes, an der Luft schnell zerfliefsendes, in 0,36 Teilen Wasser und in 1,4 Teilen Weingeist lösliches Salz. Die *rotes Lackmuspapier langsam bläuende*, *mit Phenolphtaleïnlösung benetztes Papier jedoch nicht rötende* wässerige Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelrot gefärbt und gibt mit überschüssiger Weinsäure einen weifsen, krystallinischen Niederschlag.

Die wässerige Lösung (1 = 20) werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Schwefelammonium verändert; nach Zusatz von verdünnter Salpetersäure darf sie weder durch Baryumnitrat verändert, noch durch Silbernitrat mehr als opalisierend getrübt werden.

Die Neutralität der Salzlösung wurde durch das Verhalten zu Lackmus und Phenolphtaleïn präcisiert.

Kalium bicarbonicum.

Kaliumbicarbonat.

Farblose, durchscheinende, *völlig trockene,* in 4 Teilen Wasser langsam lösliche, in Weingeist unlösliche Krystalle, welche mit Säuren aufbrausen und deren wässerige, *rotes Lackmuspapier bläuende* Lösung mit überschüssiger Weinsäure einen weifsen, krystallinischen Niederschlag gibt.

Die wässerige Lösung (1 = 20), mit Essigsäure übersättigt, darf weder durch Baryumnitrat, noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert und nach *Zusatz* von Salpetersäure durch Silbernitrat nicht mehr als opalisierend getrübt werden.

Die unter sanftem Umschwenken bewirkte Lösung von 1 g Kaliumbicarbonat in 20 ccm Wasser darf bei Zusatz von 3 Tropfen Phenolphtaleïnlösung nicht sofort gerötet werden.

Die Beschreibung der Krystalle des Kaliumbicarbonats wurde vervollständigt durch das Attribut: völlig trocken. Reines Bicarbonat ist nämlich durchaus luftbeständig. Ziehen die Krystalle Feuchtigkeit aus der Luft an, so verrät dies eine Beimischung von Monocarbonat. Die letztere mufs übrigens in diesem Falle schon recht grofs sein, da ein Salz von der Zusammensetzung ($K_2CO_3 + KHCO_3$), welches als Kaliumsesquicarbonat anzusprechen und durch Vereinigung von 7 Teilen Monocarbonat mit 10 Teilen Bicarbonat darzustellen wäre, an feuchter Luft zwar feucht, an trockener Luft aber auch wieder trocken wird. Aus einer konzentrierten, schwach erwärmten Lösung eines solchen Salzgemisches krystallisiert jedoch Kaliumbicarbonat heraus, mit Monocarbonat- (? Sesquicarbonat-) Lösung getränkt. Ein solches Salz, welches durch Phenolphtaleïn gerötet wird, hält sich aber an jeder Luft trocken.

Da mithin die Trockenheit der Krystalle allein noch nicht Gewähr bietet für Abwesenheit von Monocarbonat, ist eine Prüfung auf letzteres nicht zwecklos, jedoch die Methode der Ph. G. II nicht zu empfehlen, da erst bei einem Gehalte von über 10 Proz. Kaliummonocarbonat eine dauernde rotbraune Trübung des wässerigen Auszuges durch 2 Tropfen Quecksilberchloridlösung hervorgerufen wird. Zwar läfst sich diese Methode verschärfen, wenn man mehr (bis 20 Tropfen) Quecksilberchlorid anwendet; aber es haften dieser Prüfungsweise alle jene Mängel und Ungleichheiten an, wie sie bei Natrium bicarbonicum auseinandergesetzt sind. Aus diesem Grunde hat die viel einfachere und durchaus sichere Prüfung der Bicarbonatlösung mittels Phenolphtaleïn hier ebenso Aufnahme gefunden, wie beim Natrium bicarbonicum. Da jedoch durch Umkrystallisierung leicht ein ganz reines Kaliumbicarbonat zu gewinnen ist, konnten auch die Anforderungen etwas strenger gefafst werden, als wie beim Natriumbicarbonat. Aus diesem Grunde unterblieb die Konzession, durch Zusatz von 2 Tropfen Normalsalzsäure eine etwa aufgetretene Rosafärbung verschwinden zu machen. Im Übrigen werde auf die dem Natrium bicarbonicum beigefügten Ausführungen verwiesen. Es empfiehlt sich, die Probe in einem etwa 3 cm weiten Reagiercylinder oder einem 4 bis 5 cm weiten Becherglase vorzunehmen und nach dem Zusatze der Phenolphtaleïnlösung nach einem weifsen Hintergrunde (Papier oder eine weifsgetünchte Wand) quer durch das Gefäfs hindurchzublicken Alsdann erscheint bei völlig monocarbonatfreiem Kaliumbicarbonat die Mischung selbst nach Zusatz von 10 Tropfen der Phenolphtaleïnlösung farblos, bei 1 Proz. Monocarbonat rufen 10 Tropfen der letzteren ein schwaches Rosa hervor; bei 2 Proz. tritt dasselbe durch 6 Tropfen, bei 3 Proz. durch 3 Tropfen, bei 5 Proz. Monocarbonat schon durch 1 Tropfen Phenolphtaleïn ein. Auch bemerkt man selbst bei wenigen Prozenten an der Einfallsstelle der

Phenolphtaleïnlösung alsbald eine Rötung, die aber beim Umschwenken einer weifslichen Opalescenz Platz macht. Rufen 3 Tropfen an der Einfallsstelle eine blasse Rötung hervor, die aber beim Umschwenken wieder verschwindet, so beträgt der Monocarbonatgehalt etwa 2 Proz.; verschwindet die Rosafarbe jedoch nicht, so erreicht er 3 Proz. und übersteigt dieselben in dem Mafse, je intensivere Rötung die Flüssigkeit annimmt.

Schliefslich sei noch bemerkt, dafs der ungenaue Ausdruck, womit Ph. G. II den Krystallen alkalische Reaktion zuschreibt, durch die Begrenzung einer derartigen Reaktion auf rotes Lackmuspapier seine Berichtigung gefunden hat. Auf andere Farbstoffe, wie das Phenolphtaleïn, reagiert die Salzlösung nicht alkalisch.

Kalium bichromicum.

Kaliumbichromat.

Grofse, dunkelgelbrote Krystalle, in 10 Teilen Wasser löslich, beim Erhitzen zu einer braunroten Flüssigkeit schmelzend.

Die wässerige Lösung (1 = 20), welche saure Reaktion besitzt, färbt sich beim Erhitzen mit dem gleichen Volumen Weingeist unter Zusatz von Salzsäure grün.

Vorsichtig aufzubewahren.

Natrium chloratum.

Natriumchlorid.

Weifse, würfelförmige Krystalle oder krystallinisches Pulver von salzigem Geschmacke, in 2,7 Teilen Wasser löslich. Am Öhre des Platindrahts färbt das Salz die Flamme gelb; die wässerige Lösung gibt mit Silberdraht einen weifsen, käsigen, in Ammoniak löslichen Niederschlag.

Durch ein blaues Glas betrachtet, darf die durch das Salz gefärbte Flamme nicht dauernd rot erscheinen. Die wässerige Lösung (1 = 20) sei neutral und werde durch Schwefelwasserstoffwasser, Schwefelammonium und Barytumnitrat nicht verändert, ebensowenig nach Zusatz von Ammoniak durch Ammoniumoxalat und durch Natriumphosphat. *20 ccm der wässerigen Lösung (1 = 20) dürfen durch 1 Tropfen Chlorwasser nicht gefärbt werden.*

Im Vorstehenden wurde eine Prüfung des Chlornatriums auf Kalium, sowie auf Brom und Jod aufgenommen. Der Nachweis des Kaliums, sowie seine Begrenzung konnte in derselben Weise wie bei den übrigen Natriumsalzen geschehen; die Gegenwart von Brom- resp. Jodnatrium gibt sich durch eine gelbe resp. bräunliche Färbung bei Zusatz einer geringen Quantität Chlorwasser zu erkennen.

Natrium jodatum.

Natriumjodid.

Trocknes, weifses, krystallinisches, an der Luft feucht werdendes Pulver, in *0,6* Teilen Wasser und 3 Teilen Weingeist löslich. Am Öhre des Platindrahts erhitzt, färbt es die Flamme gelb; die wässerige Lösung, mit *wenig* Chlorwasser gemischt und mit Chloroform geschüttelt, färbt letzteres violett.

Durch ein blaues Glas betrachtet, darf die durch das Salz gefärbte Flamme nicht dauernd rot erscheinen. *Auf befeuchtetes rotes Lackmuspapier gelegt, darf das Salz die berührten Stellen nicht sogleich violettblau färben.*

Die wässerige Lösung (1 = 20) werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert; *auch durch Baryumnitrat nicht sofort getrübt.* Mit einem Körnchen Ferrosulfat und einem Tropfen Eisenchloridlösung nach Zusatz von Natronlauge gelinde erwärmt, darf sich diese Lösung nicht blau färben, wenn man dieselbe mit Salzsäure übersättigt.

Die mit der 20fachen Menge ausgekochten Wassers bereitete Lösung des Salzes, ohne Verzug mit verdünnter Schwefelsäure und Stärkelösung versetzt, darf nicht sofort gebläut werden. Ebensowenig darf Bläuung eintreten, wenn man vermittelst Zink und *verdünnter* Salzsäure eine lebhafte Gasentwickelung veranlasst und die mit Stärkelösung versetzte Lösung des Natriumjodids hinzugefügt.

Werden 0,2 g scharf getrockneten Natriumjodids in 2 ccm Ammoniak gelöst und unter Umschütteln mit 14 ccm Zehntelnormal-Silberlösung vermischt, so darf das Filtrat nach Übersättigung mit 2 ccm Salpetersäure innerhalb 10 Minuten weder bis zur Undurchsichtigkeit getrübt, *noch dunkel gefärbt erscheinen.*

Vorsichtig aufzubewahren.

Vorstehender Artikel hat mannigfache Veränderungen veranlafst. Zunächst wurde die Löslichkeit des Jodnatriums in Wasser richtig gestellt. Ph. G. II gibt 0,9 Teile Wasser an, obgleich schon 0,6 Teile genügen, um 1 Teil des Salzes zu lösen. Sodann wurde bei der Identitätsreaktion der Zusatz des Chlorwassers als ein geringer normiert, da bekanntlich ein Überschufs desselben das frei gemachte Jod wieder bindet.

Man vermifst in der Ph. G. II eine Prüfung des Jodnatriums auf Alkali. Da seit Erscheinen dieses Arzneibuches das Salz in viel gröfserer Reinheit dargestellt wird, kann unbedenklich eine dem Jodkalium nachgebildete

diesbezügliche Prüfung aufgenommen werden, welche bis zu 0,1 Proz. Alkali anzeigt. Phenolphtaleïn würde für diesen Zweck allzuscharf sein.

Bei der Prüfung auf Jodat mufsten einige Vorsichtsmafsregeln getroffen werden. Neuere Untersuchungen von Mühe und Beckurts haben im vorigen Jahre gezeigt, dafs der Kohlensäuregehalt des der Luft ausgesetzten Wassers zersetzend auf die Lösungen von Jodkalium und Jodnatrium wirken, indem sie Jod ausscheiden. Daher gibt die mit solchem luft- und kohlensäurehaltigen Wasser bereitete Salzlösung auf Zusatz von Stärkelösung und verdünnter Schwefelsäure gewöhnlich nach mehr oder minder langer Zeit eine Bläuung, ohne dafs jedoch Jodsäure zugegen ist. Stellt man aber die Lösung mit gut ausgekochtem Wasser dar, so ruft der Zusatz von Säure und Stärkelösung bei reinem Salze keine Bläuung hervor. Letztere stellt sich dann erst nach längerer Zeit zufolge Sauerstoffaufnahme aus der Luft ein. Dieser Erfahrung kann nun noch eine zweite angereiht werden, dass es nämlich ebenso notwendig ist, die solcherart bereitete Salzlösung ohne Verzug der Prüfung zu unterwerfen. Würde man sie beispielsweise 1 Stunde an der Luft stehen lassen, so erfolgte dann bei Zusatz von Säure und Stärkelösung trotz der Reinheit des Salzes mehr oder minder schnell eine Violettfärbung resp. Bläuung. Längeres Stehenlassen an der Luft hebt den Vorteil wieder auf, den das vorherige Aufkochen des zur Lösung dienenden Wassers gebracht hat.

Eine Vereinigung dieser Jodatprobe mit der nachfolgenden auf Salpetersäure in der Weise zu treffen, dafs der sauren Mischung ein Stückchen Zink beizugeben wäre, damit durch dessen Einwirkung Wasserstoffgas sich entwickele und durch Reduktion etwa vorhandener Salpetersäure eine Bläuung hervorrufe, scheitert gewöhnlich an der zu langsamen Gasentbindung, so dafs es sich mehr empfiehlt, in einem besonderen Reagiercylinder ein Stückchen Zink mit verdünnter Salzsäure zu übergiefsen und, wenn die Entwickelung flott geworden, die mit Stärkelösung versetzte Salzlösung oder auch die zuvor hergestellte saure Mischung (bei Nichteintritt einer Bläuung) hinzuzufügen. Es sei hierbei darauf hingewiesen, das Zink mit verdünnter Salzsäure (aus gleichen Teilen Salzsäure und Wasser) zu übergiefsen, da bei unverdünnter Salzsäure selbst reinstes Jodnatrium eine Bläuung erzeugen würde. Dieses Versehen der Ph. G. II wurde im obigen Texte berichtigt.

Nachdem bereits im Jodkalium von Kobligk ein Zusatz von Natriumthiosulfat aufgefunden worden, der aller Wahrscheinlichkeit nach zur Verdeckung vorhandenen Jodats dienen sollte, ist bei dem weniger haltbaren Jodnatrium eine solche Verunreinigung ernstlich ins Auge zu fassen. Diese Prüfung verbindet man mit der am Schlusse befindlichen Probe auf Chlor, da selbst bei einem sehr geringen Thiosulfatgehalte die vom ausgeschiedenen Jodsilber abfiltrierte Flüssigkeit beim Ansäuern in kürzester Frist sich bräunen und einen schwarzen Niederschlag liefern würde. Das vom Ammoniak in Lösung gehaltene Silberthiosulfat scheidet

sich bei der Absättigung aus und zerlegt sich unter Abspaltung von Schwefelsilber.

Natrium nitricum.

Natriumnitrat.

Farblose, durchsichtige, rhomboëdrische, an trockner Luft unveränderliche Krystalle von kühlend salzigem, bitterlichem Geschmacke, in *1,2* Teilen Wasser und in 50 Teilen Weingeist löslich. Am Öhre des Platindrahts erhitzt, färbt das Salz die Flamme gelb; die wässerige Lösung, mit Schwefelsäure und überschüssiger Ferrosulfatlösung gemischt, färbt sich braunschwarz.

Durch ein blaues Glas betrachtet, darf die durch das Salz gefärbte Flamme nicht dauernd rot erscheinen.

Die wässerige Lösung (1 = 20) werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Ammoniumoxalat verändert. Silbernitrat und Baryumnitrat dürfen sie *nicht sofort* verändern. 5 ccm derselben Lösung, *mit verdünnter Schwefelsäure und Jodzinkstärkelösung versetzt, dürfen nicht sofort blau gefärbt werden.*

Zerrieben auf weifses Porzellan ausgebreitet, darf das Salz sich weder gelb noch rötlich färben, wenn einige Tropfen Schwefelsäure dazu gebracht werden.

Auch bei diesem Salze mufste das von Ph. G. II angegebene Löslichkeitsverhältnis geändert werden. Aufserdem wurde die Prüfung mittels Silbernitrats und Baryumnitrats in die vereinfachtere Form gebracht, dafs beide Reagentien nicht sofort eine Veränderung hervorrufen dürfen. Diese Forderung bedeutet für die Schwefelsäurereaktion etwa dasselbe, wie nach der Bestimmung der Ph. G. II, dafs innerhalb 2 Minuten keine Trübung eintreten soll; es wird der Gehalt an Natriumsulfat auf einen Höchstbetrag von 0,03 Proz. beschränkt. Für die Chlorreaktion liegt auch kein grofser Unterschied vor, denn das Chlorsilber scheidet sich als amorpher Niederschlag sofort aus und nur höchst unbedeutende Spuren folgen erst später. In der Flüssigkeit, worin Silbernitrat nicht alsbald eine Ausscheidung bewirkt, können nur höchst minimale Mengen Chlor enthalten sein.

Vollständige Änderung hat die Prüfung auf Jodsäure erlitten. An Stelle der etwas unsicheren, weil von der Umsicht des Ausführenden abhängenden Methode der Ph. G. II ist ein einfaches, sicheres und äufserst empfindliches Verfahren gesetzt worden, welches auf der nämlichen Grundlage beruht, wie der Nachweis der Jodsäure in den Jodiden. Gibt man zur Natriumnitratlösung verdünnte Schwefelsäure und Stärkelösung, welche ein Jodmetall enthält, so wird eine Bläuung eintreten, wenn Jod-

säure zugegen ist, infolge der Umsetzung derselben gegen die entstehende Jodwasserstoffsäure in freies Jod und Wasser. Bromsaure und chlorsaure Salze zerlegen sich weniger leicht in diesem Falle; sie erfordern dazu gröfsere Konzentration und längere Zeitdauer. Jodsaure Salze werden aber mit grofser Sicherheit solcherart nachgewiesen und die Empfindlichkeit dieser Probe geht soweit, dafs 0,000005 g Natriumjodat in 5 ccm der Natriumnitratlösung (1 = 20) noch eine deutliche Bläuung gibt, was 0,0025 Proz. ausmacht. — Da hier das Jodid in sehr grofser Verdünnung auftritt, ist der Einflufs des kohlensäure- und lufthaltigen Wassers nicht so grofs, dafs ein vorhergehendes Auskochen der Salzlösung unbedingt nötig wäre. In zweifelhaften Fällen mag es immerhin geschehen.

Der letzte Absatz bringt eine Prüfung auf Chlorate und Bromate. Sie lassen sich durch konzentrierte Schwefelsäure mit Leichtigkeit und Sicherheit nachweisen. Wer die entstehenden Färbungen einmal an einem zum Vergleiche dienenden Muster wahrgenommen hat, verwechselt damit nicht eine etwaige Bräunung, welche durch anhaftenden Staub erzeugt wird. Eine Verunreinigung des Natronsalpeters selbst mit nur 0,05 Proz. Natriumchlorat ruft noch eine deutliche Gelbfärbung hervor.

Radix Ononidis.

Hauhechelwurzel.

Die *3 dm* lange, vorwiegend 1 bis 2 cm dicke Wurzel der Ononis spinosa. Sie ist meist stark gekrümmt, der Länge nach zerklüftet und zerfasert, abgeplattet, um ihre Achse gedreht und löst sich nach oben in zahlreiche Stengeltriebe auf. Die Oberfläche grau oder graubraun, das zähe innere Gewebe weifs. Der Querschnitt von sehr unregelmäfsigem Umrisse bietet zahlreiche Strahlen von ungleicher Länge und eine festhaftende Rinde von weniger als 1 mm Dicke dar. Geschmack kratzend, etwas herbe und süfslich; Geruch schwach, an Süfsholz erinnernd.

Radix Pimpinellae.

Bibernellwurzel.

Die bewurzelten braunen Rhizome und Wurzeln der Pimpinella Saxifraga und Pimpinella magna. Das geringelte, mehrköpfige Rhizom trägt bisweilen noch Reste der Blattstiele und Stengel und geht nach unten über in die runzeligen und höckerigen, bis 2 dm langen und bis 15 mm dicken Wurzeln. Auf ihrem Querschnitte erreicht der Durchmesser des gelben Holzcylinders ungefähr die Breite der weifsen, nach aufsen grofslückigen Rinde, welche von zahlreichen Reihen braungelber

Balsamräume strahlenförmig durchzogen ist. Die Bibernellwurzel ist leicht schneidbar; Geruch und Geschmack scharf aromatisch, höchst eigentümlich.

Radix Ratanhiae.

Peruanische Ratanhia.

Die mehrere Decimeter langen, bis ungefähr 3 cm dicken Wurzeläste der Krameria triandra. Das braunrote, innen weifsliche Holz ist bedeckt von einer ungefähr 1 mm dicken, dunkelbraunroten, nicht warzigen, kurzfaserigen Rinde, welche auf Papier einen braunen Strich gibt. An dickeren Ästen blättert die Rinde querrissig ab. Der letzteren, nicht dem Holze, kommt ein sehr herber Geschmack zu.

Mit 300 Teilen Wasser geschüttelt, gibt die Rinde einen bräunlichen Auszug, welcher durch Eisenchlorid grün gefärbt wird; nach kurzer Zeit setzt sich ein brauner Niederschlag aus der Flüssigkeit ab.

Vorstehendem Artikel findet sich in der Ph. G. II noch der Satz hinzugefügt, dafs die Rinde, mit Eisenpulver und Wasser geschüttelt, nach 4 Stunden eine rotbraune, nicht violette Flüssigkeit gebe. Dieser Satz wurde, weil nicht immer zutreffend, gestrichen.

Radix Rhei.

Rhabarber.

Die geschälten, oft unregelmäfsig zerschnittenen Rhizome von Rheum-Arten Hochasiens, vorzüglich wohl von Rheum officinale. Das sehr dichte Gewebe erweist sich auf der durch Zerschlagen gewonnenen frischen Bruchfläche als gemischt aus einer körnigen, nicht faserigen, glänzend weifsen Grundmasse und braunroten Markstrahlen. Letztere verlaufen in den inneren Teilen regellos, bilden aber in der Nähe der Oberfläche Strahlenkreise von höchstens 1 cm Durchmesser. Nur in der sehr schmalen äufsersten Schicht zeigen die Markstrahlen regelmäfsige radiale Anordnung. Geruch und Geschmack sehr eigenartig.

Syrupus Cerasi.

Kirschsyrup.

Saure schwarze Kirschen werden mit den Kernen zerstofsen und so lange in einem bedeckten Gefäfse bei ungefähr 20° unter öfterem Umrühren stehen gelassen, bis eine abfiltrierte Probe sich mit dem halben

Volumen Weingeist ohne Trübung mischen läfst. Die nach dem Abpressen erhaltene Flüssigkeit wird filtriert.

Fünfunddreifsig Teile derselben 35

geben mit

Fünfundsechzig Teilen Zucker 65

Hundert Teile Syrup 100

Er sei dunkelpurpurrot.

Syrupus Cinnamomi.

Zimtsyrup.

Zehn Teile gröblich gepulverten Zimts 10

werden zwei Tage mit

Fünfzig Teilen Zimtwasser 50

maceriert.

Vierzig Teile der filtrierten Colatur 40

geben mit

Sechzig Teilen Zucker 60

Hundert Teile Syrup 100

Er sei klar und rötlichbraun.

Syrupus Ferri jodati.

Jodeisensyrup.

Fünfzehn Teile gepulverten Eisens *15*

werden nach und nach in eine Mischung aus

Fünfzig Teilen Wasser *50*

und

Einundvierzig Teilen Jod 41

eingetragen und unter fortwährendem Umrühren eine grünliche Lösung dargestellt, welche man durch ein kleines Filter in

Achthundertfünfzig Teile weifsen Syrup *850*

filtriert. *Durch Auswaschen des Filters wird das Gewicht der Mischung* auf

Tausend Teile 1000

gebracht, *in denen 1 Teil Zitronensäure gelöst wird.*

Er sei zuerst fast farblos, später gelblich.

100 Teile des Syrups enthalten 5 Teile Jodeisen.

Die Bereitungsweise des Jodeisensyrups wurde in Obigem auf den einfachsten Modus zurückgeführt. Vergleichende Versuche haben fest-

gestellt, dafs ein nach Ph. G. II mit 65 Proz. Zucker verkochter Jodeisensyrup sich unter denselben Umständen bei wiederholtem Luftzutritt weder besser noch länger klar und hellfarbig hält, als wie ein nach obiger Vorschrift gemischter Syrup, obschon jener etwas dickflüssiger als letzterer ist. Übrigens besitzt obiges Präparat immerhin ein höheres spez. Gewicht (1,340) als der weifse Syrup (spez. Gew. 1,335), in welchem die Eisenjodürlösung beim Filtrieren untersinkt. Das Aufkochen der Salzlösung mit dem Zucker nach Ph. G. II liefert, wenn es in einer Porzellanschale über Gas oder Spiritus geschieht, gar zu häufig einen sofort gelblich erscheinenden Syrup, welcher Umstand auf eine Ueberhitzung der auf die Gefäfswand verspritzten Teilchen zurückzuführen ist.

Bei der Darstellung des Jodeisens wurde, wie dies auch beim Ferrum jodatum geschehen ist, der portionenweise Zusatz des Eisenpulvers zum Jod empfohlen, statt des umgekehrten Verfahrens. Es ist dabei zu bemerken, dafs zu Anfang das Eisen in sehr kleinen Mengen dem Jod beizugeben ist, um eine zuweit gehende Erhitzung zu vermeiden. Bald findet eine vollständige Lösung des Jods statt, und damit verschwindet auch die Gefahr der lokalen Überhitzung. Der ganze Prozefs verläuft recht glatt. Nachdem die Flüssigkeit ihre rotbraune Färbung verloren, gibt man sie auf ein recht kleines Filterchen und läfst sie in den weifsen Syrup, der sich in einer tarierten Glasflasche befindet, hineinfiltrieren, unter dem die Salzlösung eine grüne Schicht bildet. Ist die Filtration beendigt, so gibt man Wasser in kleinen Portionen auf das Filterchen, um dasselbe auszuspülen, und fährt damit fort, bis der Inhalt der Flasche das verlangte Gesamtgewicht erreicht hat. Alsdann gibt man die berechnete Menge gepulverte Zitronensäure hinzu und bewirkt deren Lösung durch Umschwenken.

Durch den kleinen Zusatz der Zitronensäure erlangt der Jodeisensyrup ein fast unbegrenztes Klarbleiben. Es ist in geeigneter Weise durch Besonnung bekanntlich nicht unschwer, den Jodeisensyrup auch im Anbruche längere Zeit hellfarbig zu erhalten. Direktes Sonnenlicht findet sich aber nicht allenthalben, auch nicht zu jeder Tageszeit, ausgiebig genug; daher obiger Zusatz der Zitronensäure, welcher den Jodeisensyrup in seiner Zusammensetzung kaum verändert, ihn jedoch überaus schön und klar hält, sich als ein willkommenes Konservierungsmittel empfiehlt. Zumal gilt dies für Geschäfte, in denen der Syrup tagtäglich zu wiederholten Malen in kleineren Mengen gebraucht wird. Diese Wirkung der Zitronensäure erklärt sich durch die Invertierung eines kleinen Teiles des Zuckers, welche schon nach kurzer Zeit durch geeignete Mittel wahrnehmbar ist und allmählich fortschreitet. Der entstandene Invertzucker wirkt viel stärker reduzierend auf die Eisensalze, als wie Rohrzucker. Freilich verhütet die Zitronensäure den Eintritt der gelblichen Farbe nicht gänzlich, hebt aber die grofse Empfindlichkeit des Eisenjodürs gegen die Luft auf und verzögert die Oxydierung auf längere Zeit. (Ein gelbgewordener Jodeisensyrup wird übrigens durch Zitronensäure nicht

entfärbt.) Daher empfiehlt sich immerhin, den Jodeisensyrup in kleineren, völlig angefüllten Glasgefäfsen vorrätig zu halten, die man der Reihe nach in Gebrauch zieht.

Von einer Gehaltsbestimmung des Präparates wurde, weil es allenthalben in den Apotheken selbst dargestellt wird, Abstand genommen. Die Bestimmung des Jods ist bei demselben wichtiger, als die des Eisens. Sie läfst sich in der Weise vollziehen, dafs man 1,27 g des Syrups in einer Stöpselflasche mit je 6 Tropfen Eisenchloridlösung und verdünnter Schwefelsäure vermischt, dann 10 ccm Wasser hinzugibt und die Flasche 1 Stunde in gelinde Wärme stellt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit zu drei Malen mit je 5 ccm Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Die sorgfältig abgetrennten und vermischten Schwefelkohlenstoffmengen werden dann in die gereinigte Stöpselflasche zurückgegeben und mit so viel Zehntelnormal-Natriumthiosulfat geschüttelt, als zur Bindung des freien Jods hinreicht. Es müssen hierzu 3,6 bis 4,0 ccm derselben verbraucht werden.

Eine andere Bestimmungsweise ist folgende: 1,27 g des Syrups werden mit 15 ccm Wasser verdünnt, mit 1 bis 2 Tropfen Salpetersäure angesäuert und mit Zehntelnormal-Silberlösung ausgefällt, von welcher 3,8 bis 4,1 ccm verbraucht werden müssen.

Syrupus Ferri oxydati.

Eisensyrup.

Eine Mischung von gleichen Teilen Eisenzucker, Wasser und weifsen Syrups.

Er sei dunkelrotbraun.

100 Teile des Syrups enthalten 1 Teil Eisen.

Tinctura Opii benzoïca.

Benzoësäurehaltige Opiumtinktur.

Zu bereiten aus

Einem Teile gepulverten Opiums	1
Einem Teile Anisöl	1
Zwei Teilen Kampfer	2
Vier Teilen Benzoësäure	4

mit

Hundertzweiundneunzig Teilen verdünnten Weingeistes .	192

Eine Tinktur von bräunlichgelber Farbe, nach Anisöl und Kampfer riechend, von kräftig gewürzhaftem, süfslichem Geschmacke und saurer Reaktion.

Sie enthält in 100 g das Lösliche aus 0,5 g Opium; annähernd 0,05 g Morphin.

Vorsichtig aufzubewahren.

Spez. Gewicht 0,897 bis 0,902.

Tinctura Pimpinellae.

Bibernelltinktur.

Zu bereiten aus

Einem Teile Bibernellwurzel 1

mit

Fünf Teilen verdünnten Weingeistes 5

Eine Tinktur von bräunlichgelber Farbe, vom Geruche der Wurzel und widerlichem, kratzendem Geschmacke.

Spez. Gewicht 0,905 bis 0,910.

Tinctura Ratanhiae.

Ratanhiatinktur.

Zu bereiten aus

Einem Teile Ratanhiawurzel 1

mit

Fünf Teilen verdünnten Weingeistes 5

Eine Tinktur von dunkelweinroter Farbe, in der Verdünnung himbeerrot, ohne Geruch, von stark zusammenziehendem, herbem Geschmacke.

Spez. Gewicht 0,913 bis 0,918.

Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Strafsburg.

Beiträge zur Kenntnis der Bukublätter.

Von Dr. Y. Shimoyama, z. Z. in Tokio (Japan).

Die Bukublätter, welche sich in früheren Zeiten eines gewissen medizinischen Ansehens erfreuten[1]) und noch heute in England und Amerika Anwendung finden,[2]) stammen von mehreren Arten des Genus Barosma und von dem nahe verwandten Empleurum serrulatum. Die

---

[1]) Flückiger and Hanbury, Pharmacographia, London 1879, 108.

[2]) In Deutschland 1825 durch Jobst zuerst eingeführt. *F. A. F.*

genannten südafrikanischen, besonders im Kaplande einheimischen Sträucher gehören zu der Unterfamilie Diosmeae und zeichnen sich durch das eigentümliche Verhalten der Frucht aus. Ihr Endokarp nämlich löst sich bei der Reife elastisch vom Epikarp ab, was bei den übrigen Gruppen der Rutaceae nicht der Fall ist. Die gewöhnlich im Handel vorkommende Droge besteht besonders aus den Blättern der Barosma betulina, Bartl., B. crenulata, Hook., B. crenata, Kze., und B. serratifolia, Willd.[1]), weniger häufig auch aus den Blättern des Empleurum serrulatum, Ait. Die Blätter der drei ersteren Sträucher stellen die breite, diejenigen der zwei letzteren die schmale Sorte vor. Sie unterscheiden sich äufserlich etwa folgendermafsen:

a) Barosma betulina, Bartl. Diese Blätter sind bis 1,4 cm lang, 0,8 bis 1,2 cm breit, meist kurz gestielt, verkehrt eiförmig, an der Spitze gestutzt, mehr oder weniger zurückgerollt, am Rande unregelmäfsig doppelt gesägt.

b) B. crenulata, Hook. Bis 2,5 cm lang und bis 1 cm breit, kurz gestielt, ei-lanzettförmig, fein gesägt.

c) B. crenata, Kze. Oval eiförmig, kurz gestielt, bis 1,8 cm lang, 0,5 cm breit, stumpf, fein gekerbt.

d) B. serratifolia, Willd. Blätter bis 1,5 cm lang und bis 0,4 cm breit, lanzettlich, kurz gestielt, stumpflich und am Rande gesägt.

e) Empleurum serrulatum, Ait. Diese Blätter unterscheiden sich namentlich durch ihre beträchtliche Länge und durch hellere Färbung von den übrigen. Sie sind bis 4 cm lang und bis 4 mm breit, schmal lanzettlich, gespitzt und am Rande fein entfernt gesägt.

Alle diese Blätter zeigen auf der unteren Fläche in der Einbuchtung der Zähne je einen gröfseren Ölraum und im Gewebe der Blattspreite selbst zahlreiche, unregelmäfsig vertheilte Ölräume, welche im durchfallenden Lichte sehr leicht kenntlich sind.

Der Bau der Bukublätter ist von Flückiger (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie, Dezember 1873, p. 435) untersucht worden.[2]) Auf dessen Wunsch unternahm ich ein erneutes Studium dieser Blätter, dessen Ergebnis in folgendem mitgeteilt werden möge.

---

[1]) Seltener (nach Holmes) von B. ericoides. *F. A. F.*

[2]) Oudemans, Aanteekeningen, Rotterdam 1854—1856, p. 548, hat bereits die Schleimschicht der Bukublätter kurz erwähnt. *F. A. F.*

Unter der aus tafelförmigen Zellen bestehenden und auf der Aussenseite mit Cuticula bekleideten Epidermis liegen schleimgebende Zellen, welche im Alkohol beobachtet eine farblose, homogene Schicht bilden, von deren Ursprung unten die Rede sein wird. Nach innen folgen alsdann zwei Lagen Palissaden, von denen die obere aus längeren, dicht gedrängten, die untere aus kürzeren und locker neben einander gereihten Zellen besteht. Die unteren Palissadenzellen stofsen mit ihrem rundlichen Ende an wenig verzweigte, chlorophyllärmere Schwammparenchymzellen.

Innerhalb der mit Spaltöffnungen ausgestatteten Epidermis der Rückseite (Unterseite) der Bukublätter findet sich ebenfalls eine Schicht lose verbundener Palissadenzellen. Doch scheint das Auftreten der Palissadenschichten auf den beiden Blattseiten nicht konstant zu sein, da ich bei manchen Blättern der gleichen Sorte nur auf der Oberseite eine einschichtige Palissadenschicht beobachtete; möglich, dafs die Blätter letzterer Art von einer anderen Species herrühren. Da, wo Spaltöffnungen vorhanden sind, zeigt die Palissadenschicht gewöhnlich ansehnliche Intercellularräume (Atmungshöhlen) und steht ihrerseits mit dem Schwammparenchym im Zusammenhang. Dicht innerhalb der Epidermis der Blattunterseite sind lysigene Ölräume eingebettet.[1]) Fig. 1 ist ein jüngerer Ölraum vor der Auflösung der Zellwände und Fig. 2 ein in der Einbuchtung der Sägezähne befindlicher Ölraum im fertigen Zustande.

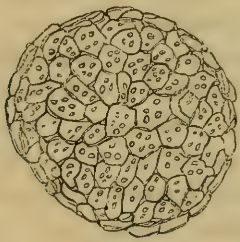


Fig. 1.

Fig. 2. Fertiger Ölraum.

Sowohl in den Palissadenzellen wie im Schwammparenchym sind Drusen von Calciumoxalat eingestreut.

Unter der Epidermis der Blattoberseite, in der Hauptrippenregion, liegt die eben

[1]) Vergl. Flückiger und Tschirch, Grundlagen der Pharmakognosie, Berlin 1885, 219.

erwähnte schleimgebende Schicht (Fig. 3 s), gefolgt von einer Palissadenschicht (p). Auf der Blattunterseite befindet sich in der gleichen Region unter der Epidermis Hypoderma[1]) (m), welches aus ziemlich dickwandigen, unregelmässig rundlichen Zellen besteht. Die Mitte nimmt ein Fibrovasalstrang ein, welcher aus einem scharf begrenzten, radial angeordneten Xylemteile (g) und aus einem wenig ausgeprägten Phloëmteile (b) gebildet wird. Dieses Gefäſsbündelsystem ist auf der oberen und unteren Seite von unverholzten Sklerenchymfasern (k) gestützt. Auf der oberen Seite ist diese Scheide 4—5 Zellen mächtig, während auf die untere nur 2—3 Zellenreihen kommen. Die Blattrippen der zweiten Ordnung sind gleich beschaffen, doch sind ihre einzelnen Elemente auf eine geringere Anzahl herabgesetzt.

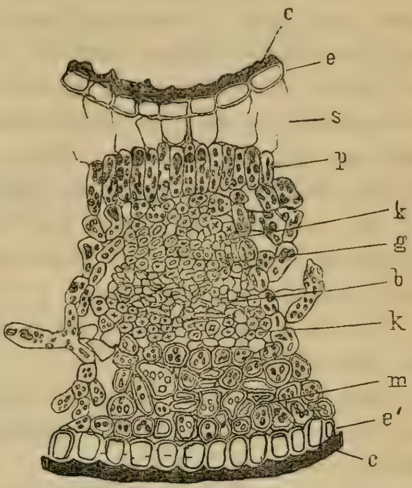


Fig. 3. Querschnitt durch ein Blatt.
c Cuticula, s Schleimschicht, p Palissaden, k Sklerotische Fasern, g Xylem, b Phloëm, m Hypoderma, e′ Epidermis der Unterseite.

Bemerkenswert ist die Ablagerung von Krystallen in den Epidermiszellen. Bringt man Blätter von Barosma betulina in Alkohol und beobachtet nach einigen Tagen die bloſsgelegte Epidermis, so sieht man in den unregelmäſsig vieleckigen, dicht anschlieſsenden Zellen teils federartig, teils kugelförmig angeordnete Krystalle, welche einigermaſsen an die Sphärokrystalle des Inulins erinnern (Fig. 4) und sich als Hesperidin erwiesen. Sie

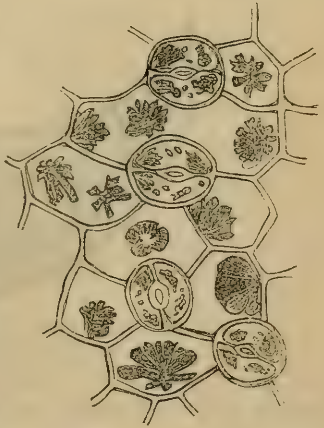


Fig. 4. Hesperidin.

---

[1]) Flückiger und Tschirch, l. c. 154.

sind unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Essigsäure und Kalilauge, in letzterer mit gelblicher Farbe.

Hesperidinkrystalle findet man auch in den Schleimzellen eingelagert. Läfst man einem Querschnitte eines Blattes von B. betulina unter Alkohol vorsichtig Wasser zufliefsen, so quellen die Schleimzellen auf und richten sich senkrecht zur Blattfläche empor, wobei die darin enthaltenen Gruppen des Hesperidins fadenartig auseinanderrücken. Weniger auffallend sind die Ablagerungen des Hesperidins in der Mittelschicht des Blattes; hier zeigen sie sich dem Chlorophyll ähnlich gefärbt. Es kam mir vor, als seien die Blätter von Barosma crenata und Empleurum serrulatum weniger reich an Hesperidin als die Blätter der anderen oben genannten Arten Barosma.

An den lebenden Blättern von B. alba vermifste ich die Hesperidinkrystalle gänzlich.

Zur Untersuchung der Schleimschicht dienten mir frische Blätter von Barosma alba, die Herr Professor de Bary gütigst zur Verfügung stellte.

Diese Blätter sind höchstens 1,5 cm lang und 1,5 mm breit, spitz lanzettförmig, am Rande fein gesägt.

Betrachtet man einen Querschnitt durch die Basis (den jüngsten Teil) eines jungen Blattes, so zeigt sich unter der einzelligen Epi-

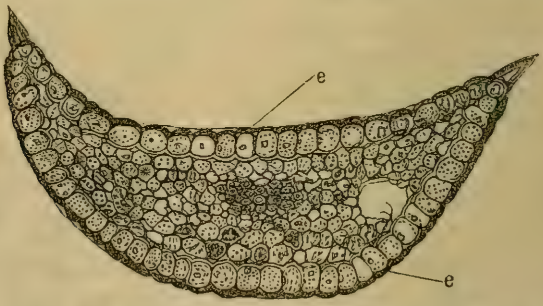


Fig. 5. Querschnitt durch das Blatt von Barosma alba.
e Epidermis.

dermis (Fig. 5 e) keine quellbare, schleimgebende Schicht. Bei der weiteren Entwickelung des Blattes strecken sich die Epidermiszellen radial, und in jeder Epidermiszelle tritt eine Celluloscheidewand (Fig. 6 a) auf, so dafs aus einer Epidermiszelle zwei Zellen entstehen, von denen die der Peripherie zugewendete die Funktion der Epidermis-

zelle übernimmt (e, Fig. 6, 7 und 8). Diese Zellbildung findet aber nicht im Sinne der Zellteilung statt; wenigstens waren in den oberen Zellen keine Zellkerne aufzufinden. Später erfolgt innerhalb der Scheidewand Schleimablagerung successiv von unten nach oben und nun geht die obere Zelle in eine Schleimzelle (s, Fig. 6, 7 und 8) über. Im jüngeren Zustande wird die Membran der Schleimzelle durch Chlorzinkjodlösung

Fig. 6.
Blatt von Barosma alba.
a Scheidewand, e Epidermis, s Schleimschicht, in der Bildung begriffen.

Fig. 7. Blatt von Barosma alba.
e Epidermis, s Schleimschicht.

blau gefärbt (Cellulosereaktion); später ist dieses nicht mehr der Fall.

In s, Fig. 6 und 7, ist die Entwickelung, in Fig. 8 der fertige Zustand der Schleimschicht dargestellt. Die Schleimzellen zeigen, sowohl im jüngeren wie im ausgebildeten Zustande beobachtet, in

Fig. 8. Blatt von B. alba.
e Epidermis, s Schleimschicht.

alkoholischer Jodlösung, wie in Fig. 7 und 8 abgebildet, in einer farblosen Grundmasse eine körnige Ablagerung, die durch Jod blau gefärbt wird. Diese Masse löst sich auf Zusatz von Wasser mit bläulicher Farbe auf, wobei die Schleimzellen aufquellen.[1])

Obwohl ich nicht Gelegenheit hatte, die Entstehung der Schleimzellen in anderen Barosmablättern zu verfolgen, so darf doch wohl an-

---

[1]) Herr Aschan hat aus 100 g lufttrockener Bukublätter 3,4 g bei 100° getrockneten Schleim (Asche 3,7 Proz.) erhalten und daraus mittels Salzsäure rechtsdrehenden reducierenden Zucker (Traubenzucker) dargestellt. Doch scheint der Schleim nicht ein einheitlicher Körper zu sein.
F. A. F.

genommen werden, dafs der geschilderte Vorgang auch für letztere gilt. In diesen sehen die Schleimzellen gleich aus wie in Barosma alba.

Radlkofer will nicht eine schleimgebende Schicht der Bukublätter anerkennen, sondern erklärt die stark verdickte innere Wandung der Epidermiszellen als Herd der Schleimbildung. (Monographie der Sapindaceen-Gattung Serjania, München 1875, p. 105.) Im Gegensatze hierzu mufs ich den bezüglichen Anschauungen und Abbildungen Flückiger's im wesentlichen beipflichten.

Die übrigen oben angeführten Bukublätter sind im ganzen anatomisch gleich gebaut, zeigen aber doch von Art zu Art gewisse Eigentümlichkeiten.

Innerhalb der obern Blattfläche fehlen die Schleimzellen nirgends, wohl aber bisweilen ganz oder stellenweise in den Geweben der Rückseite (Unterseite) des Blattes. So z. B. besitzen die Blätter von Barosma alba auf der Unterseite Schleimzellen, jedoch sind sie da, wo gewöhnlich Ölräume auftreten, nur wenig entwickelt. Bei Empleurum serrulatum wie bei Barosma crenata sind Schleimzellen in der untern Blattseite zu beiden Seiten der Hauptrippenregion, allerdings in geringer Entwickelung, vorhanden. Ebenso verhält es sich auch mit den Palissadenzellen. Barosma alba besitzt dergleichen beiderseits; die Unterseite zeigt sogar zwei oder drei Palissadenschichten an der Hauptrippenregion, doch fehlen sie ganz an den Stellen, wo gewöhnlich Ölräume vorhanden sind. Ferner sieht man bei Empleurum serrulatum im Gewebe der beiden Blattseiten einschichtige Palissadenzellen.

Der Hauptblattrippenregion fehlt ausnahmsweise in Barosma alba das Hypoderma (m, Fig. 3); es ist hier durch jene Palissadenschichten vertreten. Ferner ist das Gefäfsbündelsystem der Hauptrippe, welches sonst gleich beschaffen ist wie bei den anderen Barosma-Blättern, von einem einschichtigen Ring aus ziemlich stark verdickten Zellen umschlossen, welche einen bräunlichen, in Kali löslichen Inhalt führen.

Derzeitige Verhältnisse der Kaliwerke.

Von Dr. Emil Pfeiffer, Jena.[1])

Ein Blick auf die Gebirgskarte überzeugt uns, dafs die vom Böhmer Wald ausgehende, durch den Thüringer Wald und Teutoburger

[1]) Verschiedenes hier Berührte entstammt dem Handbuch der Kali-Industrie, Braunschweig 1887, vom nämlichen Verfasser.

Wald fortgesetzte Linie Deutschland in zwei Gebiete scheidet, dessen kleineres im Südwesten eine vorwiegende Gebirgsrichtung von Südwesten nach Nordosten zeigt, während in dem gröfseren nordöstlichen Gebiet die Längsaxen der Höhenzüge sich fast ausschiefslich von Südosten nach Nordwesten erstrecken. Namentlich in den Bergzügen zu beiden Seiten des Harzes ist diese Richtung scharf ausgeprägt, dagegen verbergen in Norddeutschland mächtige Schuttmassen des Diluviums diese Faltung dem Auge. Jedenfalls sind aber auch dort Hebungslinien vorhanden, welche im Verlauf ihrer Axenrichtung den Sudeten, als einer der ältesten derartigen Faltenbildung, sowie den Karpathen, als einer der jüngsten derselben, entsprechen. Dafs es sich hier wirklich um Falten der Erdrinde handelt, zeigt von den bedeutenderen Höhenzügen namentlieh der Teutoburger Wald, der, von eruptiven Gebirgsmassen gänzlich frei, lediglich aus Sedimentärschichten besteht. Ihrer Entstehung nach erklärte man früher die Sudeten für älter als den Harz, und den Thüringer Wald für jünger als den Harz. Jedoch ist es zweifellos, dafs die meisten dieser Faltenzüge mit öfteren Unterbrechungen durch lange Zeiträume hindurch in Bewegung waren, indem die durch Erkaltung des Erdinnern hervorgerufene weitere Vertiefung der entstandenen Mulden eine Senkung veranlafste, dagegen die Neubildung einer Zwischenfalte vorübergehend durch Seitenschub wiederum hebend auf die älteren seitlichen Falten wirken mufste.

So zeigte dieses grofse Gebiet gegen Ende des Zechsteinabsatzes erst wenige, aber relativ sehr regelmäfsige Falten, welche während der langsamen Hebung bis zur Trockene und allmählichen Wiedereinsenkung unter das Meeresniveau des gesamten Gebietes, wie dieselbe sich in deutlichster Weise durch die drei Abteilungen des Buntsandsteins ausspricht, weiter verlängert und durch neue vermehrt wurden. Durch Kreuzung aus dem südwestlichen Gebiet herüberstrahlender Faltenlinien entstand teilweise auch eine Querteilung der so gebildeten Mulden; mit Recht wohl führt Lossen die Ablenkung der Axenrichtung des Oberharzes auf diesen hier vom rheinischen Schiefergebirge her ausgeübten Einflufs zurück. Wie die Aufschlüsse der Kalibergwerke bei Stafsfurt mit Klarheit haben erkennen lassen, dafs der Stafsfurt-Egelner Rogensteinsattel erst erhoben wurde, nachdem die dortigen Salzflöze von den mächtigen Schichten des Buntsandsteins und Muschelkalkes überdeckt waren, so werden die jetzt so vielfachen regen Bestrebungen zur Aufsuchung weiterer Kalisalzlagerstätten später auch klarer die Reihenfolge

der Faltenbildung sowie die Wanderungen überblicken lassen, welche das gewaltige Trümmermaterial der Silicatgesteine durchmachte, indem es seine gröbsten Anteile in der Formation des Rotliegenden absonderte, aus dem ähnlich den Sanddünen am Meeresstrande zusammengeführten Körnermaterial die harten Sandsteine der mittleren Abteilung des Buntsandsteins entstehen liefs und die mehr schlammig feinen Produkte der untersten und obersten Abteilung des Buntsandsteins zu rechter Zeit herbeiführte, um den in jenen Mulden unter Einflufs der Verdampfung abgelagerten Salzflözen als schützende Decke zu dienen.

Beim Stafsfurter Salzlager fällt der Absatz des Steinsalzes wohl in eine Periode der Vertiefung des damals wahrscheinlich viel breiteren Beckens; die kurzwellige Beschaffenheit des Steinsalzes spricht deutlich für einen auf seine Schichten erfolgten Seitendruck, wie er mit einer neuen Teilung des Beckens, etwa in der Linie Magdeburg-Alvensleben, sich äufsern mufste. Der Absatz der Mutterlaugensalze schlofs sich dann wohl während der Periode der durch diese neue Teilung erfolgenden langsamen Hebung an. Die geringere Flächenausdehnung der weiterhin abgesetzten Schichten der Mutterlaugensalze, sowie des Anhydrits und Salzthons läfst sich weniger gut durch Zurückziehen der Flüssigkeit nach den tieferen Teilen des Beckens infolge der Verdunstung erklären, als durch die Heraushebung der Seitenteile als Resultat der Bildung einer neuen Falte, und das obere Steinsalzflöz macht ja eine Wiederauflösung und einen frischen Absatz derartig herausgehobener Teile des unteren Salzlagers mehr als wahrscheinlich. Auch nach dem Absatz der Mutterlaugensalze dauerte dieser Seitendruck noch fort, und durch den hier vorhandenen Wechsel härterer und weicherer Salzmassen begünstigt, kam er teilweise durch sehr auffällige Faltungen zum Ausdruck.

Beim Tiefbohren auf Stein- und Kalisalz gibt man den Hängen derartiger Faltungslinien den Vorzug, bei denen durch spätere Denudation die Deckschichten oft bis auf den Gips, den steten Begleiter des Steinsalzes, entfernt sind; freilich werden an solchen Stellen durch Zusickern von Wasser während der Aufrichtung der Schichten die zerfliefslichen Mutterlaugensalze oft nur noch als Reste vorhanden sein. Zieht man diesen letzteren Umstand in Rechnung, so lassen schon die bisherigen Nachweise keinen Zweifel mehr übrig, dafs in jenem früher skizzirten Gebiete im Norden und Osten Deutschlands ein bei vorsichtiger Ausnutzung auf Jahrtausende hin ausreichender Schatz nicht

nur von Steinsalz, sondern auch von Kalisalzen vorhanden ist. Die mächtigeren dieser Salzflöze sind sämtlich aus dem Meere hervorgegangen, an dessen Grunde die Zechsteinformation abgelagert war, wie dies namentlich für Sperenberg, 37 km südlich von Berlin, wo 1184 m tief im Steinsalz fortgebohrt wurde, ohne sein Liegendes zu erreichen, sowie für Segeberg unweit Lübeck nachgewiesen ist. Vielfach werden aber die älteren Deckschichten auch degeneriert oder nach ihrer Wegführung durch jüngere Sedimentschichten ersetzt worden sein, was ohne Zerstörung des Salzlagers vor sich gehen konnte, sobald dieses von einer kräftigen Anhydritdecke geschützt blieb. Bei Inowrazlaw steht über dem Salzlager weifser Jura an, bei Greifswald Kreide. Bei Jessenitz in Mecklenburg sowie bei Davenstedt nahe Hannover finden sich Tertiärschichten über dem auch Mutterlaugensalze aufweisenden Salzlager. Da auch am Huy in 42 km und bei Vienenburg in 71 km Entfernung westlich von Stafsfurt, sowie bei Thiede, 24 km nördlich von Vienenburg, das Stafsfurter Kalisalzlager wieder aufgefunden wurde, so dürfte man es auch in den beiden vorherigen Orten mit einer Fortsetzung desselben zu thun haben; fand man doch auch bereits nahe Stafsfurt bei Rothenförde die hier auf der Höhe des Rogensteinsattels zerissenen Schichten des Buntsandsteins bis auf den Gips herab durch lockere Sande und Thone der Tertiärformation und des Diluviums ersetzt. Als weitere Anzeichen ehemals dort vorhanden gewesener Mutterlaugensalze dürften die Boracite gelten, welche sich bei Segeberg, sowie bei Lüneburg im Anhydrit vorfanden. Dafs übrigens auch noch während der jüngsten Perioden Steinsalzlager mit Mutterlaugensalzen zum Absatz gelangen konnten, dafür liefert das Kaluszer Salzlager am Nordrand der Karpathen den Beweis, dessen Bildung mitten in die Tertiärperiode hereinfällt. Auch bei der Bildung der nordalpinen Salzlager kamen Mutterlaugensalze mit zum Absatz, blieben aber bei den weiteren Umwälzungen, denen diese Salzlager später ausgesetzt waren, nur als Reste erhalten. Bei Wieliczka gelangte diese Umwälzung derart zum Ausdruck, dafs die aus der horizontalen Lage zu wellenförmigen Sätteln erhobenen Salzschichten an dem Scheitel der Sättel zum Bruche kamen und die so entstandenen Segmente durch weiteren, mehr einseitigen Schub kommaförmig hintereinander aufgerichtet wurden.

Bei der Regelmäfsigkeit, mit welcher über Deutschland die Muldenbildung vor sich ging, und dem mehrfachen Wechsel zwischen Meeres-

bedeckung und Trockenhebung, wie er in der Natur der auf den Buntsandstein folgenden Formationen ausgesprochen ist, mufste die Neigung zur Bildung von Salzlagern auch während der späteren Zeit noch obwalten; so wurde bei Hänigsen, südlich von Celle, ein solches in der Keuperformation erbohrt. Bei Schönebeck fand sich ein Steinsalzlager unter dem oberen Buntsandstein vor; zahlreiche Gipsstöcke in Thüringen zeigen, dafs auch dort in diesem Niveau Meerwasser zur Verdampfung gelangte. Nahe Schönebeck traf man auch die Anhydritgruppe an Stelle des mittleren Muschelkalks, also in der Formation, welcher das Steinsalz im Johannisfelde bei Erfurt zugehört. Über letzteres sprach ich bereits 1885 (Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen Bd. 33) aus, dafs es unter Mithilfe von wiederaufgelöstem älteren Steinsalz gebildet sein möge. Das Gleiche dürfte vielleicht auch für andere dieser jüngeren Steinsalzflöze gelten, von denen die Frankens und der Wetterau dem oberen Muschelkalk angehören sollen. Das bedeutende Steinsalzlager in Varangeville bei Dieuze zeigt, wie das ältere Stafsfurter Lager, regelmäfsige Zwischenlagen von Anhydrit, und die südwestlichen Vogesen, in deren Nähe es liegt, haben mit dem Thüringer Wald nicht nur die Axenrichtung gemein, sondern fallen auch dem Alter nach mit diesem ungefähr zusammen. Hierdurch erscheint jenes Lager wie in einer südlichen Fortsetzung des nord- und ostdeutschen Faltensystems entstanden, wie man ähnlich im Osten auch den Kaukasus und die Salzlager zu Seiten desselben der Axenrichtung halber mit den Karpathen zusammenstellen möchte.

Für das sogenannte Magdeburg-Harzer Becken hat sich in den letzten Jahren durch die vom preufsischen Fiskus bei Unseburg bis zum Liegenden des Salzflözes fortgesetzte Tiefbohrung ergeben, dafs die gröfsere Tiefe des Beckens nördlich jenseits des Stafsfurt-Egelner Rogensteinsattels zu suchen ist, indem sich hier die vertikale Mächtigkeit auf über 900 m berechnet, während sie für die Gegend bei Aschersleben ohne die Grundbank von Anhydrit und Gips noch nicht 500 m erreichte. An den beiden Enden des Rogensteinsattels fand bei Hadmersleben der preufsische Fiskus, bei Rathmannsdorf der anhaltische Fiskus das Steinsalzlager ohne bauwerte Kalisalze; dagegen erbohrte Solvay solche bei den Dörfern Ober- und Unter-Peifsen, südlich von Bernburg, die jedenfalls zwischen Aschersleben und Güsten mit dem Gesamtbecken in Zusammenhang stehen. Zahlreiche Bohrungen auf Kalisalz sind zur Zeit in der nordwestlichen

Fortsetzung des Beckens bis zur Weser hin grofsenteils für Rechnung des Syndikats der Kali- und Steinsalzwerke in Gang oder mehrfach auch bereits fertiggestellt. Hier zeigt schon die Oberflächenbeschaffenheit, dafs das Terrain in eine Anzahl paralleler Längsmulden zerfällt. Von Hadmersleben scheinen zwei Faltenzüge auszugehen, welche die Linie Braunschweig-Hannover zwischen sich fassen, auf der bei Peine schon früher ein Salzlager mit Mutterlaugensalzresten erbohrt worden war. Gegenwärtig wird nahe Schöningen in der Barneberger Feldmark gebohrt; auch bei Offleben und Reinsdorf, wo der Gips zu Tage tritt, sind Bohrlöcher vorhanden, ein gleiches ist am Nufsberge bei Riddagshausen nahe Braunschweig angesetzt. Ein dritter Faltenzug läuft von Aschersleben auf den Hackel, Huy und Grofsen Fallstein bei Hornburg hin. Hier wurde am Bruchberge bei Jerxheim, sowie bei Barnsdorf das Salzlager bereits erreicht, an einer dritten Stelle wird noch gebohrt. An einer noch südlicheren Falte sind am Harlyberge bei Vienenburg die Kalisalze durch einen Schacht erschlossen, und westlich von da sind auf dem sogenannten Vogelergebirge unweit Bodenwerder an der Weser drei Bohrungen im Betriebe, eine weitere aber auch bei Salzderhelden, wo früher bereits ein Salzlager mit Mutterlaugensalzresten erbohrt worden war. So stehen in dieser Gegend mancherlei Aufschlüsse bevor. In dem gegenüber dem Bahnhof gelegenen Vienenburger Werk Hercynia sind die mit 75 Grad einfallenden Kalisalzschichten bereits durch drei Abbausohlen bei 225, 265 und 331 m Teufe erschlossen. Am Südrande einer dem Harz parallel verlaufenden Salzmulde gelegen, fand man ähnlich wie in der Nähe von Aschersleben durch Auslaufen der oberen Schichten, verbunden wohl mit Verschiebung während der Aufrichtung, den Salzthon nur streckenweise angedeutet, und die Anhydritdecke fehlte gänzlich. Das obere Steinsalz war nur wenige Meter stark entwickelt und darüber eine Schicht Gips von etwa 20 cm mittlerer Stärke, die vielfach zerrissen und wellig in die grünen und roten Mergel des hier also direkt die Decke abgebenden Buntsandsteins hineingedrückt ist. Die Schichten des unteren Buntsandsteins sind hinter dem Werke durch einen Tagebau erschlossen, indem die Hornkalk- und Rogensteinbänke derselben für die Gebäulichkeiten des Werkes dienten. Analog dem von Randpartien des Beckens stammenden Leopoldshaller und Aschersleben Karnallit ist auch der Vienenburger weniger thonhaltig, wie der mehr aus der Mitte des Beckens herrührende Stafsfurter und Neustafsfurter Karnallit. Wohl abhängig hiervon und damit meine

bereits 1884 ausgesprochenen Ansichten bestätigend, ist der Karnallit und der am oberen Hange aus ihm entstandene Kainit auch arm an Boracit, nur seltener rot gefärbt und bisher frei von Tachhydrit. Seit Juli 1887 ist die Gewerkschaft Hercynia mit 4,8 Proz. für Karnallit und mit 12,5 Proz. für Kainit an der Gesamtförderung der Werke beteiligt worden. Der Karnallit wird zur Zeit von den Fabriken bei Stafsfurt verarbeitet. Von den weiter in Aussicht stehenden Kalisalzwerken, von denen vor Ablauf des Jahres 1888 wohl keins in Betrieb kommen dürfte, hat der Schacht der Deutschen Solvaywerke in der Nähe von Bernburg, sowie der zu Thiederhall mit zudringendem Wasser zu kämpfen; bei Jessenitz in Mecklenburg bildet das Nachschurren der beweglichen Schichten die gröfsere Unannehmlichkeit; denn hier sind bis etwa 120 m derartige Schichten zu durchteufen, von denen 35,5 m aus Sand, Grand, Kies und Gerölle, der Rest aber aus mehr thonigen Schichten mit Zwischenlagen von Braunkohlen, Schwefelknollen und Spuren von Petroleum besteht. Auf 135 bis 140 m Gips folgte 0,7 m Dolomit, welcher hier wohl den Salzthon vertrat. Das Kalisalz selbst wurde nahe Jessenitz bei 252,7 m erreicht, bei Lübtheen dagegen erst in 430 m und teilweise noch viel bedeutenderer Tiefe.

Das Aschersleben Werk ist zur Zeit gezwungen, das ihm zur Verarbeitung zustehende Karnallitrohsalz von den übrigen Schächten zu beziehen, nachdem ein gewaltsamer Versuch des Leerpumpens in die Abbausohlen eingedrungenen Wassers die bereits verschlämmte Zutrittsstelle neu geöffnet und jedenfalls bedeutend erweitert hatte. In 1000 und 2000 m Entfernung von dem bisherigen sind zwei neue Schächte ohne besondere Schwierigkeiten bereits bis auf den Anhydrit niedergebracht, so dafs man die Wiederaufnahme des Betriebes für den Beginn des Jahres 1888 erwartet. Von den am Stafsfurt-Egelner Rogensteinsattel gelegenen Werken hat das zu Westeregeln nun ebenfalls Kainit angetroffen, dessen Vorkommen hiermit auf die gesammte Länge des oberen südlichen Sattelhanges festgestellt erscheint. Am südlichen Hang folgen auf die beiden Westeregelner Schächte zwei Schächte des Neustafsfurter Werkes, hierauf der königlich preufsische Achenbachschacht und die beiden königlichen Schächte in Stafsfurt selbst. Zu den beiden sich hier anschliefsenden anhaltinischen Schächten wird demnächst wohl noch ein dritter hinzukommen. Am nördlichen Hange ist gegenüber Leopoldshall seit zwei Jahren der Schacht

Ludwig II. in regelmäfsiger Ausbeutung der Schichten seines Karnallits und des überliegenden jüngeren Steinsalzflözes; auch ist die Gewerkschaft im Begriff, einen zweiten Schacht abzuteufen. Etwas weiter nach Nordwesten, am Wege nach Calbe, hat der preufsische Fiskus nun ebenfalls noch einen Schacht in Angriff genommen, durch den er eine gröfsere Sicherstellung seines Betriebes erreichen wird, falls etwa der Leopoldshaller Zusammenbruch mehrerer Etagen einen neuen, auch das preufsische Werk bedrohenden Wassereinbruch herbeiführen sollte. Zur Zeit sind die Erderschütterungen von dieser Seite her seltener geworden. Das bei Schachtabteufungen mehrfach vorgekommene plötzliche Zutreten gröfserer Mengen von Salzwasser, welches in zwei Fällen zur Aufgabe der bereits tief niedergebrachten Schächte zwang, spricht dafür, dafs durch Stauung härterer Rogensteinbänke während der Aufrichtung der Schichten vielfach Hohlräume entstanden sind, die sich mit Salzwasser gefüllt haben. Durch das nachträgliche Einbauen einer kräftigen Wasserhaltungsmaschine seitens des Leopoldshaller Werkes entleeren sich nun vielleicht öfters derartige Hohlräume und verursachen dann durch ihren Zusammenbruch jene Erderschütterungen, deren Ursprung nach dieser Erklärung also oberhalb der Anhydritdecke zu suchen wäre. Das Ablaufen der Konvention der Kaliwerke mit dem Ende des Jahres 1888 und die Aussicht auf den Mitbewerb neuerer Werke haben den preufsischen Fiskus zur Errichtung eigener Fabriken bestimmt, welche vom 1. Januar 1888 ab etwa $^1/_3$ der ihm zustehenden Salze, also $6^2/_3$ Proz. der Gesamtförderung der Werke, aufarbeiten sollen. Auch das Vienenburger Werk hat die Errichtung eigener Fabriken beschlossen; dagegen hat der anhaltische Fiskus unter Erhöhung des Preises für Rohkarnallit von 56 auf 60 Pf. pro Centner hiervon noch abgesehen. Durch die in Aussicht stehende fiskalische Fabrikation erwächst den nicht in direkter Verbindung mit Kaliwerken stehenden Kalifabriken ein Ausfall von 12,1 Proz. ihres bisherigen Karnallitbezugs. Dagegen hat aber die tägliche Gesamtverarbeitung, welche im Jahre 1882 auf einen Durchschnitt von etwa 70 000 Centner heraufgekommen, dann aber wieder bis auf 40 000 Centner zurückgegangen war, in 1887 wieder auf 50 000 und vom März ab sogar auf 55 000 Centner erhöht werden können. Dazu läfst die ununterbrochene Zunahme des Verbrauchs, welche resultiert, wenn man den sich ja ergänzenden Konsum an Karnallit und Kainit zusammenfafst und auf fünfjährige Zeiträume summiert, auch weiterhin mit

Sicherheit eine Zunahme des Verbrauchs voraussehen. Nach der heutigen Sachlage dürfte Stafsfurt mit seinen Umgebungen auch für die Zukunft den Schwerpunkt der Kali-Industrie abgeben; durch die in den letzten 10 Jahren ausgebreitete Produktion der Pottasche nach dem Verfahren von Leblanc ist jedoch eine bedeutende Verschiebung im Konsum des Chlorkaliums vor sich gegangen.

Während früher mehr als 50 Proz. desselben der Fabrikation des Salpeters dienten, dürften gegenwärtig nur etwa 41,2 Proz. auf die Bereitung des Salpeters, 24,2 Proz. auf die Gewinnung der Pottasche, 20,4 Proz. auf die Landwirtschaft und je 7,1 Proz. auf die Fabrikation des chromsauren Kalis und sonstiger Kalium enthaltender Salze, wie des Alauns, chlorsauren Kalis u. s. w., entfallen. Unter Hinzuziehung des Kainits nehmen in Anspruch: die Landwirtschaft 45 Proz., der Salpeter 28 Proz., die Pottasche 17 Proz., chromsaures Kali 5 Proz. und ein gleiches Quantum die sonstigen Kaliumsalze.

Der Vertrieb der Kali- und Steinsalzwerke in der Nähe Stafsfurts erreichte im Durchschnitt einen Jahresbetrag von etwa 300 Millionen Kilogramm Steinsalz und 1 Milliarde Kilogramm Mutterlaugensalze, wobei 200 Millionen Kilogramm Kainit waren. Vom Kainit wurden $^9/_{10}$ direkt der Landwirtschaft zugeführt, von dem restierenden Karnallit wurden 99 Proz. auf Chlorkalium verarbeitet.

Gewonnen werden gegenwärtig im Jahre etwa:

125 000 000	kg	Chlorkalium,
25 000 000	„	Düngesalze,
8 000 000	„	Kalimagnesia,
2 000 000	„	Kaliumsulfat für Düngungszwecke,
20 000 000	„	Pottasche,
10 000 000	„	Glaubersalz,
10 000 000	„	Kieserit,
2 500 000	„	Bittersalz,
9 000 000	„	Chlormagnesium,
400 000	„	Brom,
120 000	„	Bromkalium.

Das Bromkalium wird fast ausschliefslich mittels Bromeisens dargestellt; der Absatz an Chlormagnesium und Kieserit hängt sehr von der jeweiligen Nachfrage ab; die Produktion an Glaubersalz könnte in Zukunft vielleicht um die Hälfte erhöht werden durch die von den Ascherslebener Kaliwerken eingeführten Eismaschinen, welche von der

Unbeständigkeit der Winterkälte unabhängig machen. Die dort angewendete Vacuum-Eismaschine dürfte wohl in ihrer Wirkung durch ein neueres System einer Kohlensäuremaschine noch überstroffen werden.

Mitteilungen über Gesundheitspflege.

Von E. Reichardt.

Kupfergehalt von sauren Gurken und Pflaumenmus.

Der Zusatz von Kupfer zu sauren Gurken, um dieselben schön grün zu erhalten, ist in einigen Gegenden so gebräuchlich, dafs in ein gröfseres Fafs eingelegter Gurken eine Kupfermünze gegeben wird, und Pasteur hat ja für Frankreich verlangt, dafs auf der Etikette eingemachter Gemüse und Früchte bemerkt werden solle „kupferfrei“, d. h. also die gesetzliche Bestimmung des Verbotes verlangt, Kupferzusätze auf irgendwelche Art zu bewirken. Ebenso bekannt ist es den Darstellern, dafs die Farben der Pflanzensäfte bei dem Kochen in Zinngefäfsen oder Porzellan häufig, aber verschiedenartig, leiden und oft mifsfarbige Syrupe u. dergl. erhalten werden, dagegen in kupfernen Gefäfsen, welche, um einen Angriff zu verhüten, vor dem Gebrauche vollständig von jedem Oxyd- oder sonstigen Überzuge befreit werden, die Farbe sich sehr gut hält. Jeder Sachverständige weifs, wie sehr auf diese nochmalige Reinigung des kupfernen Gefäfses vor jedesmaligem Gebrauche zu halten ist; ob mit solcher Vorsicht an anderen Orten gearbeitet wird, ist wohl fraglich.

In einem Haushalte hatte man nach Angabe in völlig gereinigtem kupfernen Kessel Senfgurken erhitzt bis zum Kochen und die bald darauf folgende chemische Prüfung in der vorhandenen Flüssigkeit Kupfergehalt erwiesen. Nach mehreren Wochen enthielt die über den Gurken stehende Flüssigkeit kein Kupfer mehr. Von den Gurken zweier Proben wurden etwa fingerlange und 3—5 cm breite dünne Stückchen auf Kupfer geprüft, indem die Zerstörung der organischen Substanz mit Salzsäure und Kaliumchlorat geschah und dann, nach Entfernung des vorhandenen freien Chlors, die Fällung des Kupfers durch H_2S ausgeführt wurde. Bei der völlig mit Wasser gesättigten Masse hatte die unmittelbare Wägung keine Bedeutung.

Das eine Stückchen Gurke ergab 0,0005 g Kupfer, das zweite, etwas mifsfarbige, 0,001 g; das Metall wurde in beiden noch besonders regulinisch abgeschieden, um sich von der Gegenwart desselben zu überzeugen.

Ein früher schon untersuchter Fall betraf 6 Stück kleiner sog. Pfeffergurken, welche durch ihre schön grüne Färbung auffielen. Die Untersuchung war die gleiche, jedoch wurde das zuerst erhaltene Schwefelkupfer nochmals durch Salzsäure zersetzt, das Kupfer im Übermafs von Ammoniak gelöst und nun erst aus ammoniakalischer Lösung durch H_2S wieder gefällt. Die Berechnung ergab 0,0025 g Cu.

Pflaumenmus.

Die Pflaumen oder Zwetschen werden hier stets in blank gescheuerten Kupferkesseln eingekocht und eingerührt; nachdem die äufsere Haut mittels Durchschlags entfernt ist, wird, zuletzt sehr anstrengend, gerührt bis zur dicken Muskonsistenz. Der Rührer ist von Holz.

So oft wie ich Pflaumenmus habe auf Kupfergehalt prüfen lassen, war dasselbe auch nachweisbar. 4 verschiedene Sorten ergaben in je 100 g Mus: Kupfer I = 0,002, II = 0,003, III = 0,0015, IV = 0,003 g

Die Mengen sind allerdings äufserst unbedeutend, und von gesundheitsnachteiligen Wirkungen ist mir in hiesiger Gegend nichts bekannt, obgleich der Genufs des Pflaumenmuses ein sehr bedeutender ist und verhältnismäfsig viel auf einmal verzehrt wird. Jedenfalls mahnt dies Ergebnis überall zur Vorsicht.

Berichtigung. Nach Angabe des Herrn Dr. Wittstein jr. ist sein Vater schon am 1. Juni (nicht am 2.) gestorben und hiefs Christoph (nicht Christian).

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Über krystallisiertes Quecksilberjodür und Quecksilberbromür berichtet A. Stromann:

Quecksilberjodür. Erhitzt man eine gesättigte schwach salpetersaure Lösung von Merkuronitrat mit überschüssigem Jod bis zum Sieden, so bedeckt sich letzteres mit einem gelben Pulver, das zum Teil gelöst wird. Die überstehende klare Flüssigkeit scheidet nach vor-

sichtigem Abgiefsen in eine vorgewärmte Schale beim Erkalten im Dunkeln gelbe, diamantglänzende, durchscheinende Blättchen von $Hg_2 J_2$ aus.

Versetzt man eine gesättigte Merkuronitratlösung in der Kälte vorsichtig mit einer mäfsig konzentrierten alkoholischen Jodlösung und schüttelt um, so fallen dieselben Krystalle in kleineren Flittern aus; bei raschem Zusetzen der Jodlösung fällt $Hg_2 J_2$ als gelber, flockiger Niederschlag. Die Umsetzung findet jedenfalls statt nach folgender Gleichung:

$$2 Hg_2 (NO_3)_2 + J_2 = Hg_2 J_2 + 2 Hg (NO_3)_2.$$

Quecksilberbromür $Hg_2 Br_2$ wird auf dieselbe Weise erhalten, und zwar nach der ersten Methode in Gestalt kleiner, weifser, perlmutterglänzender Blättchen, nach der anderen in Form kleiner Krystallflitter. *(Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2818.)*

Über Saffransurrogate und „erlaubte" Farben. Th. Weyl weist darauf hin, dafs der Entwurf des Gesetzes, die gesundheitsschädlichen Farben betreffend, die Anwendung des Dinitrokresols (Saffransurrogate) zur Herstellung von Nahrungs- und Genufsmitteln verbot, dafs aber der Reichstag die Verwendung des genannten Stoffes freigab. Weyl's Versuche haben nun aber ergeben, dafs das käufliche Dinitrokresol in der Dosis von 0,25 g pro Kilo Kaninchen für diese Tiere ein schnell tötendes Gift ist.

Nach den Angaben von Elsner und Dietzsch wird das Dinitrokresol zum Gelbfärben von Butter, Margarine, Nudeln etc. benutzt. Wenn nun auch die Quantität des Farbstoffes z. B. in einem Kilo Eiernudeln nicht grofs sein mag, so liegt doch die Möglichkeit einer chronischen Vergiftung bei fortdauernder Zufuhr des Farbstoffes vor. Das Dinitrokresol ist also nicht zu verwenden, zumal an handbaren und unschädlichen gelben Farbstoffen kein Mangel ist. *(Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2835.)*

Hydratbildung des Lithiumhydroxyds aus alkoholischer Lösung. Bei seinen Bemühungen, LiOH ähnlich aus alkoholischer Lösung krystallisiert zu erhalten, wie die Alkoholate des Kalium- und Natriumhydroxyds (Archiv 225, 823), erhielt Ch. Göttig folgende Resultate: 1. Aus sehr hochprozentiger, heifsgesättigter, alkoholischer Lösung bleibt als Verdampfungsrückstand eine Verbindung, dessen Lithiumgehalt der Formel $LiOH + \frac{1}{2} H_2O$ entspricht. 2. Aus einer Lösung des Lithiumhydroxyds in wasserreichem Alkohol scheidet sich ein Hydrat von der Zusammensetzung $LiOH + H_2O$ aus, das unter dem Mikroskope zum Teil spiefsförmige Krystalle darstellt. *(Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2912.)*

Über die Haltbarkeit antiseptischer Sublimatlösungen teilt Victor Meyer verschiedene Beobachtungen mit. Bezüglich der empfohlenen Haltbarmachung durch Zusatz von Kochsalz fand er, dafs derselbe eine weit geringere Stärkung auf die Haltbarkeit der Lösung ausübte, als die Art der Aufbewahrung; $\frac{1}{10}$ proz. Auflösungen von Sublimat in Göttinger Leitungswasser zeigten, wenn sie ohne jeden Kochsalzzusatz in mit gut eingeriebenen Glasstöpseln verschlossenen Flaschen im **Dunkeln** aufbewahrt wurden, selbst im Laufe von zwei Monaten keinen Niederschlag und liefsen nicht die geringste Zersetzung erkennen. Selbst filtriertes Teichwasser zeigte bei dieser Aufbewahrung nur ganz geringfügige, unwägbare Trübung; es ist also dadurch dem medizinischen Bedürfnisse in solchen Fällen, wo destilliertes Wasser nicht zur Verfügung steht, vollauf Genüge geleistet. *(Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2970.)*

Über die Monojodphenole berichten E. Nölting und Th. Stricker. Während die meisten Disubstitutionsprodukte der Benzole in ihren drei, theoretisch möglichen, Modifikationen genau bekannt sind, war dies be-

züglich der Monojodphenole C_6H_4JOH bis jetzt nicht der Fall. Orthojodphenol aus salzsaurem Orthodiazophenol durch Erhitzen mit Jodkaliumlösung dargestellt und durch Destillation mit Wasserdampf aus nachherigem Umkrystallisieren aus Ligroïn gereinigt, bildet lange, platte, seidenglänzende, weifse Nadeln, welche bei 43° schmelzen, in Wasser wenig, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich wird.

Metajodphenol bildet kleine schneeweifse Nadeln, die bei 40° schmelzen. Es ist in Alkohol, Äther, Ligroïn leicht löslich. Weder durch Chlor noch durch rauchende Salpetersäure wird aus dem Metajodphenol Jod abgeschieden, während Salpetersäure aus dem Orthojodphenol sofort Jod abscheidet.

Parajodphenol lässt sich aus dem Paraamidophenol leicht darstellen. Es bildet bei 93—94° schmelzende lange Nadeln, aus denen Salpetersäure, nicht aber Chlor, Jod in Freiheit setzt. *(Ber. d. d. chem. Ges. 20, 3018.)*

Die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Amidosäuren studierte Ludwig Reese. Amidofettsäuren und Phtalsäureanhydrid kondensieren sich beim Zusammenschmelzen unter Austritt von einem Molekül Wasser, welches aus den beiden Wasserstoffatomen des Amids der Amidofettsäure und einem Sauerstoffatom des Phtalsäureanhydrids gebildet wird. Hierbei entstehen starke einbasische Säuren, die Phtalylamidofettsäuren:

$$C_6H_4 \begin{matrix} < CO \\ < CO \end{matrix} > O + CH_2NH_2 \cdot COOH = C_6H_4 \cdot C_2O_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot COOH + H_2O.$$

Bei längerem Kochen mit starken Mineralsäuren oder konzentrierten Alkalilaugen zerfallen dieselben unter Aufnahme von 2 Molekülen Wasser in Phtalsäure und die ursprüngliche Amidofettsäure:

$$C_6H_4 \cdot C_2O_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot COOH + 2H_2O = C_6H_4 \begin{matrix} < COOH \\ < COOH \end{matrix} + CH_2NH_2 \cdot COOH.$$

(Liebigs Ann. Chem. 242, 1.)

Über die Oxydation des Copaivabalsamöles berichten S. Levy und P. Engländer. Das durch fraktionierte Destillation aus dem Copaivabalsamöl isolierte Terpen stellt eine farblose Flüssigkeit dar vom Siedepunkte 252—256°, es besitzt bei 24° ein spez. Gewicht von 0,8978 und hat nach der Dampfdichtebestimmung die Molekularformel $C_{20}H_{32}$. Die Oxydation wurde mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure vorgenommen, das Terpen allmählich hinzugefügt und die Flüssigkeit so lange erhitzt, bis sie die rein grüne Farbe des Chromoxyds angenommen hatte und die ausgeschiedene harzartige Masse ein mehr grünlichweifses Aussehen zeigte. Durch Colieren und Auswaschen mit heifsem Wasser von der Mutterlauge befreit, stellte letztere nach dem Trocknen ein hellgrün gefärbtes Pulver dar, welches das Chromsalz einer organischen starken Säure ist, mit deren Untersuchung die Verfasser noch beschäftigt sind. Die abcolierte Flüssigkeit wurde einige Zeit unter Ersetzung des verdampfenden Wassers auf freiem Feuer gekocht, um oxydiertes Terpen und zum Teil die gebildete Essigsäure zu verjagen, und dann mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein stark nach Essigsäure riechender Syrup, aus dem bei längerem Verweilen im Eisschrank feine Kryställchen sich abscheiden. Dieselben werden aus heifsem Wasser mehrfach umkrystallisiert, in das Baryumsalz übergeführt, hieraus durch Lösen in verdünnter Salzsäure wieder abgeschieden, mit Äther ausgeschüttelt und nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser völlig rein als farblose, wasserhelle Krystalle der Formel $C_6H_{10}O_4$ erhalten.

Die so erhaltene Säure, welche mit der Adipinsäure isomer ist, wurde als Dimethylbernsteinsäure $C_2H_2(CH_3)_2 \cdot (COOH)_2$ bei der näheren Untersuchung erkannt. Sie ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht, in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff schwer löslich und schmilzt bei 140° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder erstarrt. Verfasser stellten auch eine Anzahl von Salzen der Dimethylbernsteinsäure dar. *(Liebigs Ann. Chem. 242, 189.)* *C. J.*

Vom Auslande.

Die Ptomaïne sind in den letzten Jahren so viel studiert und durchforscht worden, dafs sie eine Literatur für sich besitzen, welche allerdings noch mancher eingehenden Sichtung bedarf. Gar manche derselben sind unter verschiedenen Namen beschrieben worden, und ist es daher ein dankenswertes Unternehmen von Guareschi gewesen, die bisher bekannt gewordenen, unter sich verschiedenen Ptomaïne in einer kleinen Tabelle zusammenzustellen, welche die wichtigsten, zur Identifizierung erforderlichen Angaben enthält und nachstehend wiedergegeben ist:

Formel	Name	Entdecker	Entstehung und Vorkommen	Physiologische Wirkung
$C^5H^{11}N$	Tetanotoxin	Brieger	beim Tetanus	Starrkrampf erregend
$C^5H^{14}N^2$	Neuridin	Brieger	menschl. Leichen	nicht giftig
$C^5H^{14}N^2$	Cadaverin	Brieger	desgleichen	nicht giftig
$C^5H^{16}N^2$	Saprin	Brieger	faules Fleisch	nicht giftig
$C^4H^{12}N^2$	Putrescin	Brieger	desgleichen	nicht geprüft
?	Midaleïn	Brieger	desgleichen	nicht bekannt
$C^8H^{11}N$	Collidin	Nencki	fauler Leim	nicht bekannt
$C^8H^{13}N$	Hydrocollidin	Gautier und Etard	faules Fleisch	Konvulsionen erregend
$C^9H^{13}N$	Parvolin	dieselben	faule Fische	nicht bekannt
$C^{10}H^{13}N$	ungetauft	Guareschi u. Mosso	faules Fibrin	curareartig wirkend
$C^{17}H^{38}N^4$	ebenso	Gautier	faules Fleisch	nicht bekannt
$C^5H^{15}NO^2$	Cholin	Brieger	desgleichen	schwach curareartig
$C^5H^{13}NO$	Neurin	Brieger	desgleichen	ebenso
$C^5H^{15}NO^3$	Muscarin	Brieger	faule Fische	zieml. giftig
$C^5H^{17}NO^2$	Gadinin	Brieger	desgleichen	nicht giftig
$C^5H^{11}NO^2$	unbenannt	Salkowsky	faules Fleisch	nicht giftig
$C^6H^{15}NO^2$	ebenso	derselbe	desgleichen	unbekannt
$C^7H^{18}N^2O^6$	ebenso	Pouchet	faules Fleisch	giftig
$C^5H^{12}N^2O^4$	ebenso	derselbe	desgleichen	ebenso
$C^6H^{15}NO^2$	Mitilotoxin	Brieger	Mytilus edulis (Miesmuschel)	giftig
$C^6H^{13}NO^2$	Midatoxin	Brieger	faule Leichen	curareartig
$C^6H^{11}NO^2$	Midin	Brieger	desgleichen	unbekannt
$C^5H^{11}NO^2$	Betaïn	Brieger	faule Fische	ebenso
$C^7H^{17}NO^2$	Typhotoxin	Brieger	beim Typhus	giftig
$C^{13}H^{30}N^2O^4$	Tetanin	Brieger	beim Tetanus	zieml. giftig
$C^{14}H^{20}N^2O^4$	unbenannt	Guareschi	faules Fibrin	unbekannt
unbekannt	Spasmotoxin	Brieger	beim Tetanus	zieml. giftig
unbekannt	Tyrotoxin	Vaughan	im Käse	giftig

(Annali di Chim. e Farmacol. 1887, Ottobre, p. 237.)

Das Verhalten von Alkohol und Aldehyd im Organismus ist schon lange der Gegenstand eifriger Studien, mit denen sich neuerdings auch Albertoni beschäftigt hat. Er fand, dafs unter normalen Verhältnissen der genossene Alkohol im Organismus selbst nahezu vollständig wieder verschwindet. Nur ganz ausnahmsweise tritt als Umsetzungsprodukt desfelben Aldehyd auf. Geradezu überraschend klingt die Beobachtung, dafs eingegebener Aldehyd den Körper gänzlich unverändert wieder verläfst, indem er durch Lungen und Nieren als solcher wieder ausgeschieden wird. Daraus geht aber auch hervor, dafs, wenn aus genossenem Alkohol überhaupt Aldehyd entstehen würde, man denselben im Harn und in den Exspirationsgasen unzweifelhaft vorfinden müfste und nachweisen könnte. Eine Bildung von Alkohol im lebenden oder toten Gewebe gehört zu den seltensten Ausnahmefällen, obgleich man aus faulem Gewebe fast stets ein Destillat erhält, welches die Liebensche Reaktion gibt, die jedoch nicht auf Rechnung von Alkohol und ebensowenig auf die von Aldehyd oder Aceton geschrieben werden darf. Das Bemerkenswerteste an allen diesen Untersuchungen bleibt die Beobachtung, dafs ein so wenig stabiler Körper wie der Aldehyd gleichwohl den Organismus gänzlich unverändert durchwandert. *(Annali di Chim. e Farmacol., 1887, Ottobre, p. 250.)*

Das Guajakharz als Eiterreagens verwenden zu können, ist eine ebenso unerwartete als wertvolle Errungenschaft, welche wir Vitali verdanken. Bekannt ist schon länger, dafs Guajaktinktur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Hämoglobin und Terpentinöl sich blau färbt infolge der Oxydation der Guajakonsäure, ein Vorgang, bei welchem das Hämoglobin als Ozonüberträger zwischen dem Terpentinöl und der genannten Säure dient. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist eine so aufserordentlich grofse, dafs damit in einer Flüssigkeit noch $^1/_{100\,000\,000\,000}$ Blut nachgewiesen werden kann. Ihre Schwäche besteht nur darin, dafs aufser Hämoglobin noch eine Reihe anderer Substanzen sie hervorrufen, und zwar ohne Dazwischenkunft von Terpentinöl. Man überzeugt sich daher sehr leicht und einfach von der Anwesenheit solcher anderen, zu Irrtum führenden, oxydierenden Stoffe dadurch, dafs man zuerst die Guajaktinktur ohne Terpentinöl zusetzt. Tritt schon hierdurch allein Blaufärbung ein, so kann diese Methode zum Blutnachweis überhaupt nicht benutzt werden, sondern mufs einer anderen Platz machen. Im normalen Harn findet sich niemals eine Verbindung, welche mit Guajaktinktur allein Blaufärbung hervorruft. Nun wurde aber wiederholt eine solche Färbung wahrgenommen und in einer sehr gesuchten Weise interpretiert. Man nahm an, dafs sich aus den in den Nahrungsmitteln vorhandenen Nitraten Nitrite bilden, aus welchen beim Ansäuern des Harns Salpetrigsäure frei würde, welche dann oxydierend und somit blau färbend auf die Guajaktinktur wirke. Ein Zufall führte zu der Beobachtung, dafs nicht ein solcher Prozefs, sondern die Gegenwart von Eiterkügelchen im Harn es war und ist, welche jene Blaufärbung auch ohne Terpentinölzusatz hervorruft. Weitere Experimente lehrten, dafs in der That den Eiterkügelchen die Eigenschaft zukommt, den Sauerstoff direkt zu ozonisieren und ihn dann an die Guajakonsäure in diesem Zustande abzugeben, so dafs also hier eine Blaufärbung eintritt, welche das Hämoglobin, der rote Blutfarbstoff, erst mit Hilfe des Terpentinöls zustande bringt, womit zu den Unterscheidungsmerkmalen zwischen roten und weifsen Blutkörperchen noch ein neues tritt. Enthält ein Harn solche weifse oder Eiterkügelchen, so mufs ein Filter, durch welches er passiert und auf welchem jene zurückbleiben, diese Blaufärbung mit Guajaktinktur allein im ausgeprägtesten Grade zeigen, und das ist denn auch wirklich der Fall. Selbst in Fäulnis übergegangener oder eingetrockneter und wieder mit Wasser aufgeweichter Eiter jeder Herkunft

gibt die Blaufärbung sicher, welche weder durch Essigsäure noch durch Milchsäure, wohl aber durch Chlorwasserstoffsäure aufgehoben wird. Zum Eiternachweis setzt man dem Harn so viel Guajaktinktur zu, dafs er stark milchig wird, und erwärmt auf 30—40°, wo dann die Blaufärbung eintritt. *(L'Orosi, Ottobre 1887, p. 326)*

Eine neue Quelle der Caprinsäure hat Buisin in den Wollschweifswässern gefunden. Werden letztere mit einem mäfsigen Säureüberschufs versetzt, so scheidet sich eine Mischung der verschiedensten Fettsäuren aus, welche in dem alkalischen Wollwaschwasser in Form von Kaliseifen neben emulgierten indifferenten Fettsubstanzen vorhanden waren. Die in der bezeichneten Weise abgeschiedene Fettmasse liefert etwa 5 Proz. Caprinsäure. Es scheint jedoch, als ob diese in den Wollwaschwässern nicht in entsprechender Menge präformiert gewesen, sondern beim längeren Stehen derselben durch eine Art Gährungsvorgang gebildet worden sei. Behandelt man nämlich die Waschwässer ganz frisch nach der gleichen Methode, so erhält man nur ganz minimale Mengen der Säure. Hiernach dürfte durch die Dazwischenkunft irgend welcher Mikroben eine Zersetzung komplizierter zusammengesetzter Verbindungen der Schweifssekretion stattfinden. Diese Anschauungsweise bietet insofern auch ein allgemeines Interesse, als man über die Entstehung der Fettkörper überhaupt sich noch völlig ohne Kenntnis befindet. Die beste Ausbeute an Caprinsäure wird erhalten, wenn man die Wollwaschwässer etwa 8 Tage vor der Verarbeitung stehen läfst, zur Zersetzung der Seifen Schwefelsäure benutzt und die Caprinsäure in das in Alkohol leicht und vollständig lösliche Baryumsalz überführt, welches wieder mit Schwefelsäure zersetzt wird. *(Ac. de sc. p. Journ. Pharm. Chim., 1887, T. XVI., p. 465.)*

Die physiologische Wirkung von Cytisus Laburnum ist in neuerer Zeit Gegenstand besonderer Aufmerksamkeit geworden. Nach Prévost und Binet hat man gefunden, dafs sowohl Aufgüsse der getrockneten Samen, als auch die Extrakte, und zwar ganz besonders das wässerige, sehr energische Wirkungen auf den Organismus äufsern, sowohl bei Fröschen, als bei Warmblütern, wie Tauben, Meerschweinchen, Kaninchen, Ratten, Hunden und Katzen. Es findet Lähmung der Bewegungsnerven statt ohne Aufhebung der Empfindung, wobei der Nervus vagus am längsten aushält. Diejenigen Tiere, welche nach ihrer Organisation erbrechen können, werden zu starken derartigen Ausleerungen veranlafst, und zwar rascher und ausgiebiger bei subcutaner Einführung des Giftes, als bei der innerlichen Applikation durch den Magen. Schweifs- und Speichelabsonderung werden unter der Giftwirkung nicht beeinträchtigt, ebensowenig die Gallensekretion. Die genannten Autoren glauben unter diesen Umständen Cytisus Laburnum als ein gutes und rasch wirkendes, hauptsächlich zur subcutanen Anwendung geeignetes Brechmittel empfehlen zu können, welches nur in sehr hohen Gaben eine curareartige, lähmende Wirkung äussert. *(Ac. de sc. p. Journ. Pharm. Chim., 1887, T. XVI, p. 461.)*

Die Giftigkeit der einzelnen Gärungsalkohole, sowie diejenige der künstlichen Weinbouquets ist von Laborde und Magnau experimentell an Hunden geprüft worden. Dieselben verfuhren in der Weise, dafs sie gleiche Mengen, und zwar je 50 g, aus Wein, Rüben und Mais gewonnenen Spiritus auf 3 Hunde von je 7—8 kg Körpergewicht nach Einführung durch die Schlundsonde wirken liefsen, und ebenso mit einem aus den gleichen Gärungsmaterialien erhaltenen, aber durch geeignete Mittel von allen anderen Gärungsprodukten getrennten chemisch reinen Äthylalkohol verfuhren. Dabei zeigte sich, dafs sowohl der nicht weiter gereinigte Weinspiritus, als auch sämtlicher reine Äthylalkohol ohne

Unterschied seiner Herkunft nur vorübergehend lähmend und einschläfernd wirkten, so dafs die wieder erwachten Versuchstiere an ihrem Allgemeinbefinden keine Einbufse erlitten hatten, während Mais- und noch mehr der Rübensprit einen schwereren und länger andauernden Schlaf hervorriefen, nach dessen Aufhören sich die Hunde noch Tage hindurch übel befanden. Ein Maximum von schädlicher Wirkung wurde erreicht, wenn der Reinigungsrückstand des Mais- und Rübensprits den Tieren eingegeben oder subcutan injiziert wurde. Somit sind die schädlichen Nebenwirkungen unreinen Weingeistes auf dessen Gehalt an Propyl-, Butyl- und Amylalkohol, an Furfurols und Pyridin zurückzuführen. Ähnliches gilt für Wermut und künstliche Weinbouquets. *(Journ. Pharm. Chim., 1887, Z. XVI, p. 448.)*

Eisenpeptonat in Lösung soll nach Jaillet in folgender Weise bereitet werden: Man fügt zu einer Lösung von 5 g Peptonum siccum in 50 g Wasser 12 g Liquor Ferri sesquichlorati, welcher vollständig neutral sein mufs. Das hierbei entstehende Coagulum wird durch Beimischen einer Lösung von 5 g Chlorammonium in 50 g Wasser wieder zum Verschwinden gebracht, worauf man 75 g Glycerin und so viel destilliertes Wasser zusetzt, dafs das Gesamtgewicht 200 g beträgt. Jedes Gramm dieses Liquor Ferri peptonati enthält 0,0005 g metallisches Eisen. Dafs diese Vorschrift durch die inzwischen von Dieterich in der Pharmaceutischen Centralhalle veröffentlichte überholt ist, bedarf kaum besonderer Erwähnung. *(Journ. de Pharm. d'Als.-Lorr. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 445.)*

Saccharinelixir. Auf eine bezügliche Anfrage teilt der Vorsitzende des „Formulary Committee of the Pharmaceutical Conference" eine Vorschrift zu einer Saccharinmixtur mit, welche sich zum Versüfsen von Arzneien an Stelle von Syr. spl. sehr wohl eignen dürfte, zumal sie neutral ist:

Saccharin	1,5 g
Natr. bicarb.	0,75 g
Spir. Vini rectss.	4,5 g
Aq. dest.	26,0 g

Das Saccharin wird mit dem Natriumbicarbonat im Mörser verrieben und allmählich das Wasser hinzugefügt; die Lösung wird dann mit dem Weingeist versetzt und filtriert. 20 Tropfen dieser Lösung, welche 0,06 g Saccharin enthalten, reichen zur Versüfsung einer Mixtur von ca. 125 g aus. *(Chem. and Drugg., Nov. 19., 1887, p. 652.)*

Die Wirkung der Kohlensäure auf einige Basen ist je nach den Temperatur- und Druckverhältnissen eine völlig verschiedene. Leitet man unter gewöhnlichen Umständen einen Kohlensäurestrom durch Anilin, so findet keine Spur einer Einwirkung statt, und wenn man die Lösungen eines Anilinsalzes mit solchen von Alkalicarbonaten oder Bicarbonaten zusammenbringt, so tritt wohl eine Wechselzersetzung ein, allein unter Entwickelung von Kohlensäuregas und Abscheidung einer freien Basis in öliger Form. Ganz anders verlaufen nach Ditte die Dinge, wenn man Anilin und feste Kohlensäure im Apparat von Cailletet unter sehr starkem Drucke aufeinander wirken läfst. Jetzt vereinigen sich dieselben zu gleichen Äquivalenten und bilden bei einem Druck von 30 Atmosphären ein unter $+ 8^0$ krystallisiertes, über $+ 10^0$ aber flüssiges oder wenigstens überschmolzenes Carbonat, welches sich in überschüssigem Anilin löst, aber keine überschüssige Kohlensäure aufzunehmen vermag. Sinkt der Druck, so findet Dissociation statt, bei der flüssigen Verbindung unter lebhafter Entwickelung von Gasblasen, bei der festen unter langsamem Aufblähen und Zerfallen der Krystalle. Ganz analoge

Carbonate liefern unter gleichen Umständen das Orthotoluidin und Hylidin, während die Pyridinbasen sich durchaus anders verhalten, indem auch beim stärksten Druck Säure und Basis als getrennte Schichten übereinander lagern. *(Journ. Pharm. Chim., 1887, T. XVI, p. 437.)* *Dr. G. V.*

Saccharin des Handels. Die Einwirkung des Saccharins auf wässerige Boraxlösung bildete den Gegenstand einer Kontroverse zwischen den Chemikern Naylor und Gravill. Es handelte sich um die Frage: welcher chemische Vorgang findet statt, wenn eine wässerige Boraxlösung mit Saccharin versetzt wird. Naylor löste 1 g entwässerten Borax in 25 ccm Wasser und fügte 0,6 g Saccharin hinzu; nach dem Umschütteln wurde eine klare Lösung von deutlich saurer Reaktion erhalten. Diese wurde mit Äther geschüttelt und nach dessen Entfernung vorsichtig verdampft. Die Behandlung mit Äther wurde dann so oft wiederholt, als noch Spuren von Alkalisulfaten der wässerigen Lösung entzogen werden konnten. Die einzelnen Ätherrückstände wurden gesammelt, mit Wasser behufs Entfernung der anorganischen Salze gewaschen und durch Wiederauflösen in Äther gereinigt. Nach dem Verdunsten wurden aus dieser Lösung farblose krystallinische Tafeln und Nadeln erhalten, welche jedweden süfsen Geschmackes entbehrten und gegen Lackmus sauer reagierten. Dieselben waren in kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, sowie in Alkalilaugen leicht löslich. Aus letzteren waren sie durch Salzsäure fällbar. Die erwähnten Krystalle schmolzen bei 118,5° C. und sublimierten ohne Zersetzung. Die wässerige Lösung des Natriumsalzes dieser Verbindung wurde durch neutrale Ferrichlorid-Lösung rötlichgelb gefällt, durch Manganosulfat aber nicht verändert. Mit kochender Ferricyankalium-Lösung behandelt und mit viel Wasser verdünnt zeigten die Krystalle die prächtig grüne Färbung, welche Gravill für eine charakteristische Reaktion des Saccharins hielt. In diesem Falle ging die Zersetzung jedoch ohne Freiwerden von Blausäure vor sich. Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure destilliert liefsen die Krystalle kein Benzaldehyd entstehen, und ihre Lösung in Alkohol mit Borax in die Flamme gebracht zeigte die grüne Färbung. Alle diese Reaktionen sind ausnahmslos diejenigen der Benzoësäure und, wenn man von der Süfsigkeit, der Krystallform, dem Schmelzpunkt und dem Freiwerden von Blausäure durch Ferricyankalium absieht, auch diejenigen des Saccharins. Die wässerige Lösung enthielt nach Entfernung der Benzoësäure die Sulfate des Ammoniums und Natriums und Borsäure. Der süfse Geschmack dieser Lösung ist vielleicht einem Salze des Saccharins zuzuschreiben. Ferner versuchte Naylor zu ermitteln, ob ein Vorwalten des Borax oder des Saccharins die Borsäurereaktion bedingte. Zwei Lösungen, von denen die eine Borsäure, die andere Saccharin im Überschufs enthielt, ergaben dieselbe Flammenreaktion.

Demnach gelang es Naylor nicht, irgend einen Beweis für die Bildung eines Doppelsalzes zu finden, und formuliert er den beregten Vorgang folgendermafsen:

$$2C_7H_5O_3NS + Na_2B_4O_7 + 11H_2O =$$
$$2HC_7H_5O_2 + Na_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 4H_3BO_3$$

(Pharm. Journ. and Transact., Nov. 26., 1887, p. 437.)

Saccharin. Gravill veröffentlicht einige bemerkenswerte Beobachtungen über den neuen Zuckerstoff, denen folgendes zu entnehmen ist: Die Süfsigkeit ist bei einer Verdünnung von 1 : 10000 noch wahrnehmbar. Unter dem Mikroskop zeigt Saccharin keine deutliche Krystallform. Bei 100° C. erleidet es weder chemische noch physikalische Veränderung; es schmilzt bei 118°—120° und beim Erhitzen auf 150° stellt es eine klare hellgelbe Flüssigkeit dar, welche, um wenige Grade weiter

erhitzt, siedet unter Abgabe von weifsen Dämpfen, welche beim Abkühlen Krystallnadeln bilden. Diese entsprechen, mit Ausnahme des süfsen Geschmacks, der noch unzersetztem Saccharin zuzuschreiben ist, in allen Reaktionen der Benzoësäure. Über der Flamme bei Luftzutritt erhitzt, verkohlt Saccharin und hinterläfst 0,65 Proz. Natriumsalze als Rückstand. Alkalische Kupferlösung wird durch dasfelbe nicht reduziert, dagegen ebenso wie durch Glycerin Borsäure aus Borax in Freiheit gesetzt. Mit Ferrocyankalium gekocht, bewirkt Saccharin eine hellgrüne Trübung unter Abgabe geringer Mengen Blausäure. Es hat die spez. Eigenschaften einer Säure, indem es mit den Alkalien in Wasser lösliche Anhydro-ortho-sulphamin-benzoate bildet. *(Pharm. Journ. and Transact., Oct. 22, 1887, p. 337.)* *C. B.*

C. Bücherschau.

Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1888. Unter Mitwirkung hervorragender Fachmänner herausgegeben von Dr. Joseph Maria Eder, k. k. Professor an der Staatsgewerbeschule und Docent an der techn. Hochschule in Wien. II. Jahrgang. Mit 109 Holzschnitten und Zinkotypien im Texte und 21 artistischen Tafeln. Halle a./S. Druck und Verlag von Wilh. Knapp. 1888. Gebunden Mk. 5,75.

Das Buch zerfällt in mehrere Abschnitte. Der erste (S. 1—112) enthält eine Reihe von Tabellen (88), die zur Photographie in mehr oder weniger naher Beziehung stehen, wie über die Elemente, deren Symbole, Äquivalente und Atomgewichte, über die Schmelzpunkte der Metalle und verschiedener Hüttenprodukte, dergl. zur Reduktion der verschiedenen Thermometer- und Aräometergrade, über die Dichte einer Reihe von Salzlösungen bei verschiedenem Prozentgehalt, Löslichkeitstabellen verschiedener Substanzen in Alkohol, Äther etc., an die sich dann weiter physikalische, Licht und Wärme betreffende, anreihen. Den Schlufs des Abschnitts bilden zuverlässige Angaben über die wichtigsten Bestimmungen der Patentgesetze verschiedener Länder, über Post- und Telegraphengebühren, Mafs-, Gewichtsvergleichungs- und Münztabellen. Der II. Abschnitt enthält (S. 113—141) eine Anzahl von Rezepten und Anweisungen für die verschiedenen photographischen Operationen — Behandeln der Glasplatten, Darstellung von Collodion, von diversen Lacken und Lösungen etc. etc. Originalbeiträge von am Jahrbuche beteiligten Mitarbeitern bilden den III. und umfangreichsten Abschnitt (S. 142—440). Zum Teil theoretischen, zumeist aber praktischen Inhalts, umfassen dieselben alle Gebiete der photographischen Kunst, auf die näher einzugehen der für dergl. Besprechungen bestimmte Raum der Zeitschrift nicht ausreicht. Der IV. Abschnitt (S. 441—504) handelt von den Fortschritten der Photographie in den Jahren 1886 und 1887. Alles, was an neuen Maschinen und Vorrichtungen, Präparaten und Verfahrungsweisen bekannt geworden, wird erörtert und näher beleuchtet. Hieran schliefst sich eine Aufzählung der auf photographische Gegenstände erteilten Patente, ein Litteraturverzeichnis und ein dergl. in betreff der im In- und Ausland bestehenden photographischen Vereine. Ein vollständiges Autoren- und Sachregister erleichtert die Benutzung.

Jena. *Bertram.*

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

1888. Februar.[1]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XV. Jahrgang, Bd. 226, Hft. 3. (3. Reihe, Bd. 26, Hft. 3.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins.

Herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin.

Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

Inhalt:

A. Originalmitteilungen.

Seite

Dr. F. A. Peterssen, Beiträge zur Kenntnis der flüchtigen Bestandteile der Wurzel und des Wurzelstocks von Asarum europæum. 89

B. Monatsbericht.

Seite

B. Fischer u. E. Biel, Über Creolin . . . 123
B. Fischer, Jodtrichlorid . . . 124
Extractum Trifolii . . . 125
C. Daudt, Zur Prüfung von Manna . . . 125
O. Binder, Der Nachweis von Salpetersäure im Brunnenwasser . . . 125
Posner und Gervin, Zum spektroskopischen Nachweis minimaler Blutmengen im Harn . . . 125
C. Daudt, Tinctura Jodi . . . 126
A. Partheil, Die Wertbestimmung der Sublimatverbandstoffe . . . 126
Cl. Winkler, Bequeme Methode zur Entwickelung reinen (arsenfreien) Schwefelwasserstoffs . . . 127
Liebreich, Bereitung von Milchgelée . . . 128
Latieu, Die Bestimmung des freien Sauerstoffs im Wasser 128
Cohn, Löslichkeit des Gipses in Ammoniaksalzlösungen . . 128

Seite

Radiguet, Ein neuer Heber. 129
Bouchard, Das β-Naphthol als antiseptisches Arzneimittel . . . 129
Barnouvin. Mikroorganismen in Aqua Florum Aurantii . . 129
Labiche. Pommade épispastique . . . 130
Cotton, Die Wirkung von Chloralhydrat und Jodoform auf Quecksilbersalze . . . 130
Riche, Eine schädl. Wirkung des Nickels . . . 130
Dollfus und Meunier. Eine besondere Art Erdwachs . . 130
Catillon, Semen Strophanthie 131
Charles Morin, Amylalkohol bei der Glyceringärung . . . 131
Clermont und Chautard, Citronensäure und Glycerin . 131
Hugo Schiff, Verbindungen von Zucker mit Aldehyden und Ketonen . . . 132
Röser, Leucin in den Stühlen 132
Sacchi, Über Peptonurie . . . 132
Dreyfus, Die Oxydationswirkung von Kaliumpermanganat . . . 132

Ausgegeben den 15. Februar.

C. Bücherschau.

	Seite
Über die Beziehungen zwischen dem Siedepunkte und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen, welche bisher erkannt worden sind. Von Dr. Willy Marckwald	133
Handbuch der Kali-Industrie. Von Dr. Emil Pfeiffer	134
Lehrbuch der organischen Chemie von Emil Erlenmeyer. Redigiert v. Dr. Otto Hecht, Professor am Realgymnasium zu Würzburg	135
Naturwissenschaftl.-technische Umschau. Herausgegeben von A. Rohrbach	135
Kurze Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. Von Dr. Carl Arnold	136
Chemisch-technisches Repertorium. Herausgegeben von Dr. Emil Jacobsen	136
Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmakognosie, Pharmacie und Toxikologie. Von Prof. Dr. H. Beckurts	136

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 ℳ.

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstrasse No. 3/4, einzusenden.

Anzeigen.

SPIRITUS steuerfrei, 96/97 Proz.,

denaturierter Spiritus und Weinessig **billigst.**

Fabrik errichtet 1833. **Georg Scherer & Co.** in Langen (Hessen, Main-Neckar-Bahn). Fabrik errichtet 1833.

Aufträge gefälligst an uns direkt oder durch Herrn

[*] **G. W. Frischen Nachfl.,** Frankfurt a. M.

ARCHIV DER PHARMACIE.

26. Band, 3. Heft.

A. Originalmitteilungen.

Mitteilungen aus dem pharmaceutischen Institut zu Breslau.

Beiträge zur Kenntnis der flüchtigen Bestandteile der Wurzel und des Wurzelstocks von Asarum europaeum L.

Von Dr. Andreas F. A. Petersen aus Kopenhagen.

Einleitung.

Asarum europaeum L. hat schon frühzeitig die Aufmerksamkeit auf sich als Arzneipflanze gezogen. Schon im ersten Jahrhundert nach Christus wird bei Dioscorides eine Pflanze Ἄσαρον besprochen, und dieselbe wird in Mathiolis: „Commentarii in sex libros Pedanii Dioscoridis Anazarbei de materia medica", Venedig 1565, berücksichtigt. Auch in dem auf Veranlassung Karls des Grofsen im Jahre 812 zusammengestellten „Capitulare de villis et hortibus imperialibus" ist eine Pflanze „vulgigina" oder „vulgago" zum Anbau vorgeschrieben, welche von Meyer in seiner „Geschichte der Botanik"[1]) für Asarum europaeum gehalten wird. Mit seinem deutschen Namen „Hazelwurz" finden wir Asarum in dem der Äbtissin Hildegard zugeschriebenen, unter dem Namen „phycica" bekannten Werke aus dem 12. Jahrhundert. Die daselbst als Asarum oder Aserum bezeichnete Pflanze ist dagegen nach Meyer unsere gewöhnliche Glechoma hederacea L.[2])

In der späteren Literatur finden wir, dafs sehr oft von Asarum gesprochen wird, und sowohl das Kraut als der Wurzelstock und Wurzeln desselben scheinen ziemlich oft sowohl von den Ärzten wie als Volksmittel verwendet gewesen zu sein. Es war besonders als

[1]) Meyer: Geschichte der Botanik. Bd. III, 1856, p. 409.
[2]) Meyer: ibid. p. 524.

Brechmittel und als Niespulver, dafs dieselben Verwendung fanden, und in den Arzneibüchern des 17. und 18. Jahrhunderts werden ihre Eigenschaften oft besprochen.[1] Es mufste natürlich gleich auffallen, dafs die betreffenden Pflanzenteile stark riechende aromatische Bestandteile enthalten, und diese Stoffe sind es wohl auch gewesen, welche die Aufnahme der Pflanze in den Arzneischatz bewirkten. Neumann[2]) gibt an, dafs ein zu starkes Trocknen die Wurzel aller ihrer Kräfte beraube, und vergleicht dieselbe mit der radix ipecachuanae mit der Bemerkung, dafs die chemische Analyse bei der Wurzel übereinstimme. Asarum wurde doch nach und nach von der Ipecachuanhawurzel verdrängt und spielt wohl jetzt kaum mehr eine Rolle als Arzneimittel, wie denn auch die chemischen Untersuchungen nie Stoffe von terapeutischem Werte in demselben nachgewiesen haben.

Eine vollständige chemische Untersuchung des Asarum europaeum ist bis jetzt nur von Gräger[3]) angestellt worden. Von eigentümlichen Substanzen gibt er darin an: Asarumkampfer, Asarit, Asarin und ätherisches Öl. Von diesen Stoffen bieten nur der Asarumkampfer und das Öl chemisches Interesse dar, denn das Asarit wird von den späteren Forschern nur für unreines Asaron (Asarumkampfer) gehalten, und auch ich habe von der Anwesenheit eines solchen Körpers keine Andeutungen finden können. Das Asarin oder Asarumbitter, welches zuerst von Lassaigne und Feneulle[4]) angegeben wurde, ist ein für die Wurzel charakteristischer bitterer Extraktivstoff, welcher in den späteren Arbeiten über dieses Thema nie berücksichtigt wurde. Die Beschreibung desselben bei den genannten Forschern erlaubt keinen Schlufs darüber, ob hier die erste Andeutung eines Asarumalkaloides[5]) vorliegt. Das Asaron setzt sich beim Stehenlassen des Öles in der Kälte als ein festes Stearopten ab und konnte deswegen nicht lange der

---

[1]) So z. B. in A. Murray, Apparatus medicaminum, Göttingen 1776, Tom I, p. 359, wo auch ausführliche Literaturangaben zu finden sind; P. Strandmann in Linnés Amoenitates naturae. Tom. VII. Erlangae 1789, p. 307.

[2]) Neumann: Chemie ed. Zimmermann, Dresden 1753, p. 897.

[3]) J. N. Gräger: Dissertatio de asaro europaeo. Gottingae MDCCCXXX.

[4]) Journal de pharmacie 6, p. 561. Neues Tromsdorf Journal, Bd. V. 2, p. 71.

[5]) Cfr. die später zu besprechende Arbeit von Power über Asarum canadense L.

Aufmerksamkeit der Beobachter entgehen, und die Aufmerksamkeit der Chemiker ist denn auch vorzugsweise darauf gerichtet gewesen, während das Öl, als weniger Interesse darbietend, meistens unberücksichtigt blieb.

Das Asaron wurde zuerst[1]) von dem Breslauer Apotheker Görz beobachtet und beschrieben, er schrieb demselben kampferähnlichen Geruch und Eigenschaften zu. In der Folge wurde die Anwesenheit desselben von Gräger, Lassaigne und Feneulle, Blanchet und Sell[2]) und von Carl Schmidt[3]) konstatiert. Letzterer untersuchte in sehr eingehender Weise die Krystallisationsphänomene des Asarons, während sowohl er als Blanchet und Sell die Zusammensetzung dieser Körper festzustellen suchten. Beide erhielten ziemlich übereinstimmende Resultate, indem Schmidt demselben die Formel $C_{20} H_{26} O_5$ (69,39 % C — 7,51 % H) gibt, Blanchet dagegen die Formel $C_8 H_{11} O_2$ (69,09 % C — 7,91 % H). Auch die chemischen Verhältnisse des Asarons wurden von den genannten Forschern untersucht, im ganzen aber mit wenig positiven Resultaten, weshalb ich nicht darauf eingehe.

Zur eingehenden Kenntnis des Asarons haben also die älteren Arbeiten wenig beigetragen. Erst die in den letzten Jahren von Staats und von Boutlerow und Rizza angeführten Arbeiten haben uns hierüber Klarheit verschafft.

In ihrer ersten Veröffentlichung[4]) über diesen Gegenstand gaben Boutlerow und Rizza folgende Resulsate. Die Zusammensetzung des Asarons entspricht der Formel $C_{12} H_{16} O_3$ (69,23 % C, 7,69 % H), mit welcher sowohl die Elementaranalysen, als die Dampfdichtebestimmungen übereinstimmen. In reinem Zustande ist dasselbe vollständig geruchlos, schmilzt bei 58—59 ^{0} C. und besitzt ein spezifisches Gewicht von 1,165. Durch Zusammenbringen von gekühlten Lösungen von Brom und Asaron in Kohlenstofftetrachlorid wird ein festes, aber wenig beständiges Dibromid $C_{12} H_{16} Br_2 O_3$ erhalten. Durch Einwirkung von konzentrierter Jodwasserstoffsäure wird Methyljodid abgespalten, und zwar in solcher Menge, dafs man in der Asaronmolekel drei Methoxylgruppen annehmen mufs. Endlich erhielten sie durch Oxydation mit

---

[1]) Pfaff: System der Materia Medica, III, 1814, p. 230.

[2]) Liebigs Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. VI, p. 296.

[3]) Liebigs Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 53, p. 156.

[4]) Mélanges physiques et chimiques tir. d. bulletin de l'Acad. imp. des sciences de St. Pétersbourg, Tome XII, p. 189. Cfr. Berichte d. d. chem. Gesellsch. XVII. p. 1159.

Chromsäuregemisch einen in glänzenden Nadeln krystallisierenden Körper, der bei 114 ^{0} C. schmilzt.

Gleichzeitig mit den beiden russischen Chemikern untersuchte F. Staats[1]) auf Veranlassung des Herrn Professor Poleck das Asaron. Seine Resultate stimmen zum Teil gut mit den von jenen erhaltenen überein, besonders was die Einwirkung von Br und HJ betrifft. Was dagegen die Zusammensetzung des Asarons betrifft, so weichen die Resultate seiner Analysen nicht unerheblich von denjenigen der früheren Autoren ab. Durch sehr zahlreiche Analysen von reinem Asaron wurde er zu der Formel $C_{13} H_{17} O_3$ (70,59 $^0/_0$ C, 7,69 $^0/_0$ H) geleitet, mit welcher auch die Dampfdichte übereinstimmend gefunden wurde. Das reine Asaron schmilzt bei 61 ^{0} C., aber einmal geschmolzen und wieder erstarrt, besitzt es einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt, nämlich 43 ^{0}; der Siedepunkt liegt bei 295 ^{0} bis 296 ^{0}, aber nur unter verringertem Drucke kann dasselbe unverändert destilliert werden. Von grofser Wichtigkeit sind die Resultate, welche Staats durch Oxydation des Asarons mittelst $K Mn O_4$ erhielt, weil sie den zur weiteren Untersuchung einzuschlagenden Weg zeigten. Er erhielt nämlich, aufser Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure und Essigsäure, zwei neue Körper. Der eine, ein neutraler Stoff vom Schmelzpunkte 117 ^{0}, hat die Zusammensetzung $C_8 H_9 O_3$ und verbindet sich mit Hydroxylamin zu einer krystallinischen Verbindung $C_8 H_{10} O_3 N$, eine Reaktion, welche die aldehydische Natur dieses Körpers andeutet. Es sei hier eingeschaltet, dafs es auch später im hiesigen Laboratorium gelang, eine bei 120 ^{0} schmelzende Verbindung desselben mit Phenylhydrazin darzustellen, sowie nachzuweisen, dafs diese Substanz durch Oxydation in den zweiten von Staats erhaltenen Körper übergeht. Dies ist nämlich eine feste krystallinische Säure, die bei 144 ^{0} schmilzt und nach der Formel $C_{10} H_{12} O_5$ zusammengesetzt ist. Durch die besprochenen Reaktionen war die aldehydische Natur des neutralen Reaktionsproduktes aufser Zweifel gesetzt.

Nach diesen Ergebnissen wagte Staats es nicht, einen Schlufs auf die Konstitution des Asarons zu ziehen, dies thaten dagegen Boutlerow und Rizza in einer neuen Abhandlung[2]), worin sie ihre Aufmerksam-

---

[1]) F. Staats: Über Asaron. Breslau 1885. Cfr. Berichte d. d. chem. Gesellsch. 1884, XVII, 1416.

[2]) Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1887 XX. p. 222.

keit auf die oben besprochenen Oxydationsprodukte hinlenkten. Für das Asaron wird die Formel $C_{12}H_{16}O_3$ aufrecht erhalter Das neutrale Oxydationsprodukt ist ein Aldehyd $C_{10}H_{16}O_4$ und gibt bei Oxydation mit $KMnO_4$ die von Staats direkt aus dem Asaron erhaltene Säure $C_{10}H_{12}O_5$. Aus dieser wird durch Destillation mit Calciumoxyd Kohlensäure abgespalten und ein bei 245 ⁰ bis 247 ⁰ siedendes Öl, $C_9H_{12}O_3$, erhalten. Dieses Öl spaltet wiederum mit Jodwasserstoff eine so grofse Menge Jodmethyl ab, dafs man darin drei OCH_3gruppen annehmen mufs und hat also die Konstitution $C_6H_3(OCH_3)_3$, wodurch der Aldehyd und die Säure die entsprechenden Formeln $C_6H_2(OCH_3)_3CHO$ und $C_6H_2(OCH_3)_3COOH$ erhalten. Aus diesen Thatsachen schliefst jetzt Boutlerow, dafs das Asaron die folgende Konstitution:

$$C_6H_2(OCH_3)_3C_3H_5$$

hat. Dafs es in der That ein Benzolderivat ist, geht auch daraus hervor, dafs man durch Destillation desselben mit Zinkstaub eine Reaktion, durch welche Staats Methan, Kohlenoxyd und ein sauerstoffarmes Öl erhielt, unter anderen Produkten auch Benzol erhält, welches, in Salpetersäure aufgefangen, als Nitrobenzol nachgewiesen wurde.

Die weiteren Ausführungen Boutlerows und Rizzas bezwecken, die Anordnung der Seitenketten um Asaron zu bestimmen, geben aber, obgleich sie manches Interessante enthalten, hierüber keine bestimmte Auskunft. Es sei deswegen hierüber auf die Originalarbeit hingewiesen.

Durch diese Arbeit ist es sehr wahrscheinlich gemacht, dafs das Asaron die Konstitution

$$C_6H_2(OCH_3)CH = CH - CH_3$$

hat. Nur kann es wohl noch Zweifeln unterliegen, ob die Allylgruppe in der That darin vorhanden ist. Staats' Analysen und Dampfdichtebestimmungen weisen so bestimmt auf die Formel $C_{13}H_{17}O_3$ hin, dafs ein Zweifel wohl noch erlaubt ist. Bei mehreren Verbrennungen von zweifellos reinem Asaron erhielt auch ich Zahlen, die mit denjenigen von Staats gut übereinstimmen, oder vielmehr auf die Formel $C_{13}H_{18}O_3$, welche $^1/_2$ % Wasserstoff mehr verlangt, hinweisen. Wenn diese Formel die richtige ist, könnte man die folgende Konstitution:

$$C_6H_2(OCH_3)_3CH = CH - CH_2 - CH_3,$$

welche dieselben aromatischen Oxydations- resp. Reduktionsprodukte liefern würde, annehmen. Darüber, welche von den beiden Formeln die richtige ist, müssen uns erneuerte Untersuchungen belehren.

Das Asaron ist nach dem obigen oft und gut untersucht. Anders verhält es sich mit den flüssigen Teilen des Öls, welche meistens übergangen worden sind. Gräger[1]) beschreibt das Öl als eine gelbliche dicke Flüssigkeit, leichter als Wasser, von brennend scharfem Geschmack und baldrianähnlichem Geruch. Blanchet und Sell[1]) untersuchten ein von Gräger erhaltenes alkoholisches Extrakt der Wurzel, welches eine dicke Masse abgesetzt hatte. Dieselbe wurde mit Wasser destilliert, wodurch nur wenig flüchtiges Öl erhalten wurde, während eine ölige, dickflüssige Masse zurückblieb, die, über Kalkhydrat rektifiziert, ein Öl lieferte, das viel Asaron absetzte. Nachdem das Öl von den Krystallen getrennt war, wurde es mit Chlorcalcium getrocknet und analysiert. Die Analyse ergab 75,41 % C und 9,76 % H; das Oel war somit kohlenstoffreicher und sauerstoffärmer als das Asaron. Auf Grund dieser Thatsachen meinen Blanchet und Sell „fast mit Sicherheit" annehmen zu dürfen, dafs das Asaron ein Hydrat des Asarumöles ist, indem

$$\underset{\text{Asarumöl}}{C_8H_9O} + H_2O = \underset{\text{Asaron.}}{C_8H_{11}O_2}$$

Dafs diese Annahme eine völlig unberechtigte ist, liegt auf der Hand, denn erstens weichen die bei der Analyse gefundenen Zahlen bedeutend von denjenigen für die Formel $C_8H_9O_3$ berechneten ab (75,41 statt 79,65 % C und 9,76 statt 7,32 % H), und zweitens konnte nach dieser Darstellungsweise nur ein Gemisch von den verschiedenen Bestandteilen des Öles erhalten werden. Mit den neueren Untersuchungen über das Asaron ist diese Auffassung auch nicht in Übereinstimmung zu bringen.

Gegen dieselbe wendet sich auch Zeller[2]), der über Asarum folgendes angibt: Aus demselben wurde nur ein flüssiges Öl erhalten, welches, nachdem es 15 Jahre in halbgefüllten Flaschen aufbewahrt und starker Kälte ausgesetzt gewesen war, keine Spur von Krystallisation zeigte. Auch ein mit dem Öl gesättigtes Wasser, welches ölige Tropfen ausschied, gab nach mehreren Jahren keine Ausscheidung von kampferähnlicher Substanz. Hieraus schliefst Zeller, dafs das Asaron kein Hydrat des Öles, sondern ein wirkliches Stearopten ist.

In der späteren Literatur ist nichts über das Öl veröffentlicht, so dafs dasselbe als sehr mangelhaft bekannt erscheint. Nur finde ich bei

---

[1]) In den oben angeführten Abhandlungen.

[2]) Zeller: Studien über die ätherischen Öle. Stuttgart 1855.

Flückiger[1]) die Angaben, dafs dieses Öl einen hochsiedenden blauen Anteil enthält und dafs es spezifisch schwerer als Wasser ist. Dagegen hat Power[2]) eine sehr vollständige Untersuchung des Öles, welches aus Asarum canadense erhalten wird, veröffentlicht, auf welche ich später eingehen werde. Um die Bestandteile dieser Pflanze mit denjenigen des europäischen Asarums vergleichen zu können, fehlte es bisher an Anhaltspunkten. In der vorliegenden Arbeit habe ich versucht, diese Lücke auszufüllen, denn obgleich diese Untersuchung keine grofsen praktischen Resultate versprach, so waren doch die mit dem Asaron erzielten Ergebnisse derart, dafs man theoretisch interessante Resultate erwarten durfte.

Eigene Untersuchungen.

Zur Untersuchung lag mir folgendes Material vor:

I. Eine ältere Probe, ca. 100 g, von Ol. asari, die von der Firma Gehe & Co. in Dresden herrührte und welche ich dem Wohlwollen des Herrn Geheimrat Professor Poleck verdanke. Dieses Öl war von einem angenehmen, ingwer- oder pfefferähnlichen Geruch und scharfem Geschmack und stark braun gefärbt. Sie verhielt sich im ganzen wie die Hauptmenge des Materials, nur war weder vorher eine Ausscheidung von Asaron zu bemerken, noch wurde eine solche bewirkt, wenn man das Öl der Winterkälte aussetzte. Auch war das spezifische Gewicht geringer, obgleich immer noch gröfser als dasjenige des Wassers. Dafs es jedoch nicht unbedeutende Mengen von Asaron enthielt, ging daraus hervor, dafs ich bei der Probeoxydation einer geringen Menge dieses Öles mit übermangansaurem Kalium nur dieselben Oxydationsprodukte erhielt, die Poleck, Staats, Boutlerow und Rizza nachgewiesen haben, nämlich ein bei 112° C. schmelzendes Aldehyd, eine bei 145° C. schmelzende feste Säure, flüchtige Fettsäuren, Kohlensäure und Oxalsäure, dagegen nicht die von mir dargestellten, später zu besprechenden Oxydationsprodukte des eigentlichen Öles, obgleich die Oxydation so ausgeführt wurde, dafs diese ebensogut

---

[1]) F. A. Flückiger: Pharmaceutische Chemie 1879, p. 309. Derselbe hatte nach gefälliger brieflicher Mitteilung sein Asarumöl aus der Fabrik des Herrn Schimmel & Co. in Leipzig.

[2]) F. B. Power. On the constituents of the rhizome of Asarum canadense L. Dissert. Strasbourg 1880. Cfr. p. 83 ff.

entstehen konnten. Ein weiterer Unterschied war darin vorhanden, dafs dieses Öl eine nicht geringe Menge eines bei etwa 300° überdestillierenden, dickflüssigen, grünen, im durchscheinenden Lichte violettbläulichen Öles enthielt, das wohl auch, aber in geringerer Menge, in meinem Hauptmaterial vorhanden war. In dem Öle von Gehe war dieses grüne Öl in so bedeutender Menge vorhanden, dafs selbst die viel niedriger siedenden Anteile ziemlich intensiv grün gefärbt waren und sich ziemlich schwer von dieser Farbe befreien liefsen. Dieses Öl nahm bei längerem Stehen in einem gut verschlossenen Gefäfse eine unscheinbare dunkelbraune Farbe an und wurde undurchsichtig, durch Rektifikation aber wieder grün. Die Anwesenheit eines solchen grünen Anteiles in Oleum asari finde ich, wie eingangs besprochen, schon bei Flückiger[1]) angegeben.

II. Die Hauptmenge des mir zu Gebote stehenden Materials wurde im Herbste 1886 auf Veranlassung des Herrn Professor Poleck in der chemischen Fabrik der Herren Schimmel & Co. in Leipzig dargestellt und bestand aus 1500 g einer als „Oleum asari germanici" signierten Flüssigkeit. Das Öl war durch Dampfdestillation aus Wurzeln deutscher Herkunft dargestellt. Herr Geheimrat Poleck hatte die Liebenswürdigkeit, mir die ganze Menge dieses Öles zur Verfügung zu stellen, wofür ich demselben zum lebhaftesten Danke verpflichtet bin.

Das Öl besteht aus einer dickflüssigen, stark braun gefärbten, etwas trüben Flüssigkeit. Der Geruch derselben war von demjenigen des ersten Öles etwas verschieden, süfslich aromatisch, nicht unangenehm. Die Reaktion war vollständig neutral, und auch nicht durch Rektifikation oder längeres Stehenlassen oder Destillation mit Wasserdämpfen nahm es eine andere Reaktion an. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln der ätherischen Öle, Alkohol, Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, war es vollkommen und leicht löslich. Ein auf Filtrierpapier getupfter Tropfen liefs einen bleibenden gelblichen Fettfleck zurück. Das spezifische Gewicht des durch Chlorcalcium getrockneten Öles wurde mittelst eines Pyknometers bei 15° C. als 1,046 gefunden.

Durch Abkühlung in einem Kältegemisch, bestehend aus Eis und Kochsalz, dessen Temperatur auf — 17° C. herunterging, wird das Rohöl steif und salbenähnlich, doch ohne eine Ausscheidung und ohne Zeichen von Krystallisation zu geben. Dasselbe war mit dem Öle der

---

[1]) Pharmaceutische Chemie. 1879, I., p. 309.

Fall, nachdem die unter 200° siedenden Bestandteile abdestilliert waren, doch war die Konsistenz dann etwas fester.

Dagegen gab das rohe Öl beim Stehen in der Winterkälte nach und nach eine ganz bedeutende Ausscheidung von Krystallen, die sich an den Seiten und dem Boden der Flasche als eine feste Kruste ansetzten. Nach wiederholten Umkrystallisationen aus Alkohol zeigten diese dann rein weifsen Krystalle den Schmelzpunkt 61°, resp. 43°[1]) und gaben sich so als Asaron zu erkennen.

Um das Öl näher kennen zu lernen, wurden einige vorläufige Versuche mit dem Rohöl angestellt, und zwar um zunächst zu erfahren, ob es möglicherweise phenol-aldehyd- oder ketonähnliche Bestandteile enthielt oder vielleicht aus zusammengesetzten Estern bestand.

Schon der Umstand, dafs das Öl mit weingeistiger Eisenchloridlösung keine auffallende Färbung gab, deutet auf die Abwesenheit von Phenolen hin. Dasselbe Resultat gab folgender Versuch: Eine Probe des Öles wurde anhaltend mit einer Lösung von Natriumhydroxyd von dem spezif. Gew. 1,33 ausgeschüttelt. Das wieder ausgeschiedene Öl wurde entfernt und die Lauge jetzt in einem Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt, bis sie vollständig klar wurde. Aus der klaren Unterlauge wurde der gelöste Äther durch schwache Erhitzung entfernt und nach erfolgter Abkühlung verdünnte Schwefelsäure zugesetzt. Es fand hierbei keine Ausscheidung statt und als die schwefelsaure Flüssigkeit nachher destilliert wurde, ging eine vollständig neutrale oder äusserst schwach saure, klare Flüssigkeit über. Hiernach können Säuren oder Phenole in greifbarer Menge in dem Öle nicht vorhanden sein.

Ein ähnliches Resultat gab die Behandlung mit alkoholischer Kalilauge unter schwacher Erwärmung. Beim Ausgiefsen des Reaktionsproduktes in Wasser schied sich das Öl anscheinend ganz unverändert aus und die wässerige Flüssigkeit gab, mit Schwefelsäure ganz wie oben behandelt, keine Anhaltspunkte, aus welchen auf die Anwesenheit von gemischten Estern geschlossen werden konnte.

Durch lange andauerndes Zusammenschütteln mit einer gesättigten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium gab das Öl keine krystallinische Ausscheidung, auch dann nicht, wenn sowohl Öl als Bisulfit in alkoholischer Lösung angewandt wurden, oder wenn Äther zugesetzt wurde. Nach langem Stehenlassen waren in einem Falle einige

[1]) Staats: Über Asaron, p. 6.

Krystalle vorhanden, sie bestanden aber aus reinem Natriumbisulfit. Ein Versuch mit einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natrium gab ebenfalls ein negatives Resultat. Aldehydähnliche Bestandteile waren also nicht anwesend, um so weniger, als kein Bestandteil des Öles durch Kochen mit neutraler oder schwach ammoniakalischer Silbernitratlösung eine Reduktion hervorrief.

Das Öl mufste also lediglich aus neutralen Stoffen ohne stark ausgeprägte chemische Eigenschaften bestehen. Es war deshalb nichts anderes zu thun, als durch fraktionierte Destillation eine möglichst vollständige Trennung der einzelnen Bestandteile zu versuchen.

Wie schon angedeutet, zeigt das Öl keinen konstanten Siedepunkt, und bei der ersten Destillation, die unter einem Drucke von 250 mm Quecksilberdruck ausgeführt wurde, und wobei das Übergehende von 20 zu 20 Grad aufgefangen wurde, waren alle Fraktionen ungefähr gleich an Masse. Das Sieden fängt bei ca. 155° C. an und geht anfangs unter starkem Stofsen von statten, da das Öl sehr schwer von Wasser zu befreien ist. Später geht aber die Destillation ruhig und regelmäfsig. Was die Fraktionierung ungemein erschwert, ist besonders die leichte Zersetzbarkeit der höher siedenden Bestandteile, sowie des Asarons; selbst nach wiederholter Fraktionierung blieb immer ein teerähnlicher Rest in der Retorte zurück, und die zuletzt übergehende Flüssigkeit war stets etwas grünlich, bis bräunlich, selbst wenn die in die Retorte eingebrachte Flüssigkeit farblos gewesen war. Konstante Siedepunkte wurden überhaupt bei der direkten fraktionierten Destillation nicht erreicht, obgleich das Öl sich besonders unter 170° und zwischen 235° und 260° anhäufte. Was bei höherer Temperatur überging, schied nach längerem Stehenlassen immer Asaron aus, und zwar in je gröfserer Menge, je höher der Siedepunkt war. Besonders ging diese Ausscheidung schnell von statten, wenn die Fraktionen in dünnen Lagen in flachen Schalen ausgebreitet wurden. Die Fraktion 235° bis 260° gab keine solche Ausscheidung, in dieser mufs deswegen der Hauptbestandteil des Asarumöles gesucht werden, um so mehr als ich bei einer Probeoxydation einer kleinen Menge derselben nicht die Oxydationsprodukte des Asarons, sondern eine in unreinem Zustande bei 175° C. schmelzende Säure erhielt.

Da die direkte Fraktionierung also, wesentlich infolge der leichten Zersetzbarkeit der höher siedenden Anteile, wobei wohl vor allem das Asaron in Betracht kommt, keine reinen Produkte geben konnte, so

mufste ich eine andere Methode zur Scheidung der einzelnen Bestandteile versuchen. Da die leichter siedenden Teile, deren spezifische Gewichte geringer als dasjenige des Wassers sind, nur in relativ geringer Menge vorhanden sind, so mufste diese Methode eine solche sein, die dieselben in möglichst grofser Menge und frei von den Dekompositionsprodukten der höher siedenden Stoffe geben konnte. Beiläufig sei bemerkt, dafs die Anwendung verschiedener Lösungsmittel zu diesem Zwecke, besonders um das Asaron zu entfernen, sich als ganz erfolglos erwiesen. Es schien dagegen angezeigt, eine Fraktionierung durch Destillation mit Wasserdampf zu versuchen, um so mehr, als die Darstellung des Öles, nach gefälliger Mitteilung von seiten des Hauses Schimmel & Co., dadurch sehr erschwert gewesen war, dafs die letzten Teile des Öles mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig sind. Bei dieser Fraktionierung ging ich folgendermafsen vor:

Circa zwei Liter Wasser wurden in einem Kolben zum Sieden erhitzt und die entwickelten Dämpfe durch einen andern Kolben, der bei jeder Destillation einen Liter Wasser und 250 g des natürlichen Öles enthielt und mit einem Liebigschen Kühler verbunden war, geleitet. Das Destillat wurde in einer Florentinerflasche gesammelt. Im Anfang der Destillation ging ein gelblich gefärbtes, leichtes und leicht flüssiges Öl über, das sich auf der Oberfläche des Destillationswassers ansammelte, danach ein schweres, gelbes Öl, das sich in schwerflüssigen Tropfen auf dem Boden der Vorlage sammelte. Nachdem ich die Destillation einige Stunden fortgesetzt hatte, war mittlerweile die Ausscheidung von schwerem Öl aus dem Destillate eine sehr geringe geworden, und gleichzeitig fing das Gemisch von Öl und Wasser in dem Destillationskolben so heftig zu stofsen an, dafs eine Zerschmetterung desselben zu befürchten war. Es mufste deshalb davon abgesehen werden, eine fernere und vollständige Fraktionierung der höher siedenden schweren Öle zu erzielen, und ich mufste mich damit begnügen, die leichten Öle von den schweren, wenn auch nicht vollständig, zu trennen.

Aus 1000 g des natürlichen Öles erhielt ich auf diese Weise circa 160 g eines auf Wasser schwimmenden Öles, samt einer geringen Menge des schwerflüssigen Öles, während in dem Destillationskolben ein schwerflüssiges, stark dunkel gefärbtes, trübes Öl zurückblieb, das vom Wasser mittels eines Scheidetrichters getrennt und zur späteren Untersuchung zurückgestellt wurde. Dasselbe schied fortwährend starke Krusten von dunkel gefärbtem Asaron aus.

Das leichte Öl hatte keinen bestimmten Siedepunkt; es fing, nachdem es mit Chlorcalcium getrocknet war, bei 160° C. zu sieden an, von welcher Temperatur ab der Siedepunkt langsam, und ohne an irgend einem Punkte stabil zu bleiben, bis auf 270° stieg. Das überdestillirte schwere Öl zeigte ebensowenig einen konstanten Siedepunkt; es fing bei 240° zu sieden an und die allergröfste Menge desselben war bei 280° übergegangen, und zwar ohne dafs sich eine bedeutende Zersetzung geltend zu machen schien. Das letztere war auch bei den leichten Ölen der Fall, nur die zuletzt übergehenden Anteile beider Fraktionen waren etwas mifsfarbig, aber eine starke verkohlende Remanens war nicht in der Retorte zurückgeblieben, so wie es bei der direkten Fraktionierung des Rohöls gewöhnlich der Fall gewesen war.

Obgleich also eine vollständige Fraktionierung durch Wasserdampf nicht erzielt wurde, waren dadurch die Bedingungen für das Gelingen einer Fraktionierung bedeutend günstiger geworden.

Niedrig siedende Bestandteile des Asarumöles.

Das leichte Öl wurde jetzt für sich fraktioniert, und zwar bei gewöhnlichem Druck. Anfangs waren die von 20 zu 20 Grad aufgefangenen Fraktionen ungefähr gleich grofs, aber nach oft wiederholter Fraktionierung war das Destillat doch besonders reichlich unter 175° C. und zwischen 240° bis 260° C. angesammelt. Zwischen diesen Temperaturen gingen nur kleinere Mengen über, wahrscheinlich nur Gemische. Der erste Hauptbestandteil war leichter als Wasser, beinahe ganz farblos, während der andere spezifisch schwerer und gelblich war. Auf Filtrierpapier hinterliefs nur der letzte Teil einen bleibenden Fleck.

Terpen des Asarumöles.

Die Fraktionen

I. 160° bis 175° C.,
II. 175° bis 185° C.,
III. 185° bis 200° C.,

von welchen die erste 45 g betrug, während die anderen viel kleiner waren, waren sämtlich sehr bewegliche, hellgelbe bis farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten von scharf aromatischem Geruch. Sie wurden mit Chlorcalcium getrocknet und mit klein geschnittenem, blanken Natriummetall zusammengebracht. Fraktion I veränderte sich hierdurch nicht bedeutend, wogegen die Fraktionen II und III zu

schmierigen gelbbraunen Massen wurden. Nach kurzer Zeit wurde jetzt wieder rektifiziert und hierdurch erhielt ich eine wasserhelle leicht bewegliche Flüssigkeit. Dieselbe hatte jetzt ihren scharfen Geruch eingebüfst und bot einen sehr angenehmen lavendel- oder rosmarinähnlichen Geruch dar. Der Geschmack war scharf aromatisch. In Weingeist, Äther u. s. w. war sie leicht löslich. Bei wiederholter Destillation ging sie bei einer Temperatur von 162° bis 165° C. bis zum letzten Tropfen über.

Das spezifische Gewicht wurde mit Hilfe eines kleinen Pyknometers wie folgt ermittelt: Bei einer Temperatur von 12,5° C. war dasselbe 0,863.

Ich schritt jetzt zur Analyse dieses Öles, wobei es sich, wie nach den obigen Thatsachen zu erwarten war, als ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, erwies.

Analyse I. 0,159 g Substanz gaben 0,167 g Wasser und 0,513 g Kohlensäure.

Analyse II. 0,2135 g Substanz gaben 0,690 qm Kohlensäure und 0,233 qm Wasser.

Terpen $C_{10}H_{16}$.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	88,23	87,96	88,14
H	11,76	11,66	12,12

Eine Dampfdichtebestimmung, welche mit dem verbesserten Victor Meyerschen Apparat ausgeführt wurde, ergab folgendes Resultat:

P = Gewicht der angewandten Substanz = 0,075 g,
V = abgelesenes Gasvolumen = 13,2 cc,
H = Barometerstand = 75,5 mm,
t = Temperatur = 12,5 ° C.,
w = Tension der Wasserdämpfe bei t° = 10,8 mm,
α = Ausdehnungskoëffizient der Luft = 0,00367

$$d = \frac{P \,.\, 760 \,.\, (1 + \alpha t)}{0{,}00008936 \,.\, (H - w) \,.\, V}$$

$$= \frac{0{,}075 \,.\, 760 \,.\, 1{,}04575}{0{,}00008936 \,.\, (750{,}5 - 10{,}8) \,.\, 13{,}2}$$

$$= 68{,}3.$$

Die Formel der Terpene $C_{10}H_{16}$ = 136 fordert eine Dampfdichte von 68, was mit der gefundenen vollständig übereinstimmt.

Auch auf seine optische Aktivität untersuchte ich dieses Terpen. Der Drehungswinkel des Öles wurde mit einem Wildschen Polaristrobometer bestimmt. Als Lichtquelle diente eine Natriumflamme und die gefundene Drehung bezieht sich also auf gelbes Natriumlicht (Linie D).

Bei 20° C. und einer Säulenlänge von 100 mm wurde ein Stand von 334°,3 abgelesen, bei einer Säulenlänge von 200 mm wurde abgelesen 308°,6. Die Ablenkung ist also bei der erwähnten Temperatur und 100 mm Säulenlänge + 25°,7 (links).

Um die Natur dieses Terpens näher kennen zu lernen, erschien es notwendig, sein Verhalten gegen gewisse Reagentien zu ermitteln. Nach den neueren schönen Untersuchungen über die Terpene, die Wallach[1]) gemacht hat, sind besonders die Verbindungen, welche durch Einwirkung von Brom, gasförmiger Chlorwasserstoffsäure und salpetriger Säure auf die Terpene entstehen, geeignet, dieselben zu charakterisieren. Brom besonders bildet damit teils krystallisierende Tetrabromide von verschiedenem Schmelzpunkte und verschiedener Krystallform, teils flüssige Additionsprodukte, teils wieder Substitutionsprodukte.

5 g des Terpens wurden, nach der Methode von Wallach, in 20 g 95prozentigem Alkohol und 20 g Äther gelöst und hierzu unter guter Abkühlung tropfenweise Brom gesetzt, bis eine schwach gelbe Farbe, die nach einiger Zeit nicht mehr verschwand, auftrat. Das Gemenge wurde jetzt der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es schied sich, nachdem der Äther verdunstet war, ein schweres, gelbes, schwerflüssiges Öl aus, und mehr von diesem wurde erhalten, als die darüber stehende weingeistige Lösung in viel Wasser gegossen wurde. Die wässerige Flüssigkeit reagierte hiernach stark sauer und gab mit salpetersaurem Silber einen starken gelben Niederschlag, enthielt also freie Bromwasserstoffsäure. Die ausgeschiedene Flüssigkeit war also kein reines Additionsprodukt, musste dagegen Brom substituiert enthalten.

Um eine Analyse davon machen zu können, wurde das Bromid, welches nicht unzersetzt rektifiziert werden konnte, mit Wasserdampf übergetrieben, wobei es langsam ohne weitere Änderung überging als

---

[1]) Annalen der Chemie 225 p. 291—316 ff.
ibid. 227 p. 282.
ibid. 230 p. 225.
ibid. 238 p. 78.
ibid. 241 p. 288.

ein schwach gelbliches Öl von angenehmem feinem Terpentingeruch, während harzähnliche nicht flüchtige Nebenprodukte der Bromirung in geringer Menge zurückblieben. Dieses Öl wurde mit Chlorcalcium getrocknet und nach der Methode von Carius durch Erhitzung mit chlorfreier rauchender Salpetersäure und Silbernitrat im Bombenofen analysiert.

Analyse. 0,260 g Substanz gaben 0,217 g Bromsilber $= 0{,}09234$ g $= 35{,}90\,\%$ Brom.

Die Formel $C_{10}H_{15}Br$ fordert 37,21 % Brom. Obgleich die Brommenge etwas kleiner gefunden wurde, so ist doch kaum eine andere Möglichkeit vorhanden, als dafs hier ein Monobromsubstitutionsprodukt des Terpens vorliegt, und zwar in nicht ganz reinem Zustande.

Demnach wirkt Brom auf dieses Terpen substituierend ein, ganz wie es Wallach für das aus Bornylchlorid, durch Spaltung mit Anilin, dargestellten, bei 160° bis 161° C. siedenden festen Camphen nachgewiesen hat.

Das Camphenmonobromid ist ebenfalls flüssig, und Wallach erhielt bei der Analyse ebenfalls nicht ganz mit der Formel stimmende Zahlen. Dies hat wohl seinen Grund darin, dafs die Bromierung in einer alkoholisch-ätherischen Flüssigkeit nicht ganz rationell ist, da hierbei vielerlei entstehen kann, wie Bromal, substituierte Äther u. s. w., welche alle das Produkt verunreinigen müssen. Wo die Produkte der Bromierung fest und krystallinisch sind, also relativ leicht gereinigt werden können, ist die Methode sehr bequem, wo dagegen flüssige Produkte entstehen, wäre es sicher besser, ein gegen Brom ganz indifferentes Lösungsmittel zu verwenden. Ich habe mit so kleinen Mengen arbeiten müssen, dafs eine weitere Reinigung des Produktes nicht gut möglich war.

Durch Erhitzen bis zu einer hohen Temperatur erleiden die Terpene verschiedene Umänderungen, einige nehmen dadurch die Fähigkeit an, sich mit Brom zu krystallinischen Tetrabromiden zu verbinden. Ich habe mit dem Asarumterpen diesen Versuch angestellt, indem ich das Öl zwei Stunden lang im zugeschmolzenen Glasrohre auf 250° erhitzte. Nachher wurde das braun gewordene Öl rektifiziert und ging jetzt gröfstenteils bei 170° über. Da, bei der geringen Menge, nicht von einer Fraktionierung die Rede sein konnte, so bromierte ich das ganze rektifizierte Öl in derselben Weise wie vorher und erhielt jetzt in der That ein krystallinisches Bromid, aber doch gleichzeitig viel flüssige

Produkte. Die Inversion war also keine vollständige gewesen. Die Krystalle wurden zwischen Filtrierpapier von den ölartigen Produkten befreit und darauf aus hochsiedendem Petroläther umkrystallisiert und zeigten jetzt einen Schmelzpunkt von 122° C., welcher mit dem Schmelzpunkte des Dipententetrabromides von Wallach übereinstimmt.

Einige weitere Versuche, welche ich mit dem Terpen anstellte, fielen ergebnifslos aus. So gelang es mir nicht, durch Einleitung von trockenem Chlorwasserstoffgas in das in wasserfreiem Äther gelöste Öl, daraus ein krystallinisches Produkt zu erhalten, obgleich der Chlorwasserstoff lebhaft absorbiert wurde. Nach Verdunstung des Äthers war ein kampferähnlicher Geruch bemerkbar, was vielleicht darauf deutet, dafs die Verbindung $C_{10}H_{16}HCl$, künstlicher Kampfer, doch gebildet war. Mit Eisessig und salpetrigsaurem Alkali in Wechselwirkung gebracht, gab das Öl kein krystallinisches Nitrit, und ebensowenig wurde Terpinhydrat durch längeres Stehenlassen des Öles mit verdünnter Salpetersäure erhalten. Das negative Resultat dieser Versuche ist auch ganz erklärlich, da dieselben sich nie quantitativ durchführen lassen, und da ich im ganzen von meinem Terpen nur gegen 50 g zur Disposition hatte.

Nichtsdestoweniger erlauben die erhaltenen Resultate sehr wohl die Klassifizierung des im Asarumöle vorhandenen Terpens.

Vergleichen wir nämlich das Gefundene mit dem, was Wallach zur Identifizierung der Terpene sagt, so finden wir eine vollständige Übereinstimmung mit dem Pinen Wallachs. Beide Terpene sieden bei 162° bis 165° C. und geben mit Brom nur flüssige Produkte. Wallach scheint zwar anzunehmen, dafs das flüssige Bromierungsprodukt des Pinens ein Additionsprodukt ist, hat aber keine Analyse derselben veröffentlicht. Das Pinen wird ferner durch Erhitzen auf 250° in Dipenten übergeführt, was, wie wir gesehen haben, auch mit dem Asarumterpen der Fall ist. Pinen gibt ferner kein Additionsprodukt mit salpetriger Säure, wohl aber mit Chlorwasserstoff ein bei 125° schmelzendes Additionsprodukt $C_{10}H_{16}HCl$, das ich leider nicht erhielt. Ob das Terpen des Rosmarinöles, wie der Geruch anzudeuten scheint, auch mit demjenigen des Asarumöles identisch ist, habe ich nicht untersucht, da dieses aufserhalb des Rahmens dieser Arbeit liegt. Nach Flückiger[1]) besteht das Rosmarinöl zu $^4/_5$ aus einem bei 165° siedenden links-

[1]) Pharmakognosie des Pflanzenreiches. Berlin 1884, p. 699.

drehenden Terpen. Diese Angabe wurde von Weber[1]) bestätigt, welcher sich in letzter Zeit in dem Laboratorium Wallachs mit diesem Öl beschäftigte und uns wohl auch über das Terpen nähere Auskunft geben wird.

Die höher siedenden Bestandteile des Asarumöles.

Was jetzt die höher siedenden Bestandteile des Öles betrifft, so waren dieselben enthalten sowohl in den leichten wie in den schweren, mit Wasserdampf übergegangenen Ölen, als auch in den Rückständen der Wasserdampfdestillation. Aus den letzten zwei Rohfraktionen schied sich beim Stehenlassen in der Winterkälte Asaron aus in festen, krystallinischen, meist dunkel gefärbten Krusten. Um hieraus einen Bestandteil rein darzustellen, wurde versucht, mittelst Chlorwasserstoff ein Additionsprodukt zu erzielen, woraus man dann durch Abspaltung des Chlorwasserstoffes hoffen konnte, die Substanz rein zu erhalten. Alle solche Versuche gelangen aber nicht, und ich mufste also wieder zu fraktionierter Destillation greifen. Dieselbe wurde, nachdem das ausgeschiedene Asaron entfernt war, unter stark vermindertem Drucke ausgeführt, indem die Vorlage mit einer dreihalsigen Flasche und diese mit der Wasserluftpumpe in Verbindung gesetzt war.

Die Vorrichtung war also in ihren Grundzügen dieselbe wie bei dem von Thörner[2]) konstruierten Apparate. Ich konnte hierdurch bequem unter einem Quecksilberdrucke von 300 mm arbeiten, bei welchem Drucke sich keine Zersetzung des Öles geltend machte.

Nach sehr oft wiederholter und sehr zeitraubender Arbeit erhielt ich aus sämtlichen Rohfraktionen dasfelbe Öl, das ich neben Asaron für den Hauptbestandteil des Asarumöles ansehe, und zu dessen Beschreibung und Untersuchung ich jetzt übergehe.

Der Hauptbestandteil des Asarumöles.

Zwischen 245—260° C. ging die gröfste Menge des flüssigen Teiles des Öles über. Bei weiterer Destillation ging dieser Anteil beinahe vollständig bei 247—253° über, und nur sehr geringe Mengen siedeten bei niedrigerer Temperatur oder blieben zurück. Die zwischen 200° und 247° übergehenden Bestandteile, welche von 20—20° aufgefangen

---

1) Annalen der Chemie, 238, p. 89 (1887).

2) Ber. d. d. chem. Gesellschaft. Bd. 9, p. 183 (1879).

wurden, waren am Ende nur sehr spärlich, so dafs ich sie nicht weiter behandelte.

Das also innerhalb enger Grenzen um 250° siedende Öl war schwach gelb gefärbt und ziemlich dünnflüssig. Bei der Destillation geht es unverändert über. Es war nicht möglich, durch irgend welche Reaktion darin Asaron nachzuweisen, eine Ausscheidung desselben fand nicht statt durch starke Abkühlung, auch nicht bei längerem Stehenlassen in dünnen Schichten in einer flachen Schale bei niedriger Temperatur. Im Kältegemisch erstarrte das Öl nicht vollständig, ging aber in eine salbenähnliche Masse über. Auf Filtrierpapier getupft, gab es einen Fettfleck, der nach längerer Zeit nicht vollständig verschwunden war.

Das spezifische Gewicht wurde mittels eines kleinen Pyknometers, bei einer Temperatur von 15° C., als 1,055 gefunden.

Zur Analyse wurde das Öl mittels Kaliumhydroxyd getrocknet und nochmals überdestilliert. Die Verbrennungen wurden im offenen Rohre in einem Strome von reinem, trockenem Sauerstoff mittels Kupferoxyd ausgeführt und ergaben folgende Zahlen:

Analyse I. 0,209 g Substanz gaben 0,157 g Wasser und 0,566 g Kohlensäure.

Analyse II. 0,207 g Substanz gaben 0,1555 g Wasser und 0,560 g Kohlensäure.

Analyse III. 0,181 g Substanz gaben 0,132 g Wasser und 0,493 g Kohlensäure.

Diese prozentische Zusammensetzung entspricht am besten der Formel $C_{11}H_{14}O_2$, welche fordert 74,16 % Kohlenstoff und 7,87 % Wasserstoff. Zur gröfseren Übersichtlichkeit stelle ich die erhaltenen Resultate tabellarisch zusammen:

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2$	Gefunden			
		I	II	III	Im Mittel
C	74,16	73,78	73,85	74,27	73,95
H	7,87	8,27	8,34	8,10	8,262
O	17,97	—	—	—	—
	100,00	—	—	—	—

Zur Bestimmung der Dampfdichte bediente ich mich der V. Meyerschen Methode, wobei zur Erlangung einer konstanten Temperatur statt

einer siedenden Flüssigkeit ein Luftbad zur Verwendnng kam. Indem ich die Temperatur des Bades auf 280 ⁰ C. hielt, wurden folgende Resultate erzielt:

I. Dampfdichtebestimmung.

P = Gewicht der angewandten Substanz = 0,100 g,
V = abgelesenes Gasvolumen 14 cc,
H = Barometerstand während des Versuches = 759 mm,
t = Lufttemperatur während des Versuches = 19 ⁰ C.,
w = Tension der Wasserdämpfe bei t ⁰ = 16,346,
α = Ausdehnungskoeffizient der Luft = 0,00367.

$$d = \frac{p . 760 (1 + \alpha t)}{0,00008936 . V (H - w)}$$
$$= \frac{0,100 . 760 . (1 + 0,00367 . 19)}{0,00008936 . 14 . (759 - 16,346)}$$
$$= 87,3.$$

II. Dampfdichtebestimmung.

P = 0,119 gr,
V = 16,4 cc,
H = 758 mm,
t = 16,25 ⁰ C.,
w = 13,75 mm,

$$d = \frac{0,119 . 760 (1 + 0,00367 . 16,21)}{0,00008936 . 16,4 (758 - 13,75)}$$
$$= 93,5.$$

Für die Formel $C_{11} H_{14} O_2 = 178$ berechnet sich die Dampfdichte auf 89, womit die gefundenen Zahlen gut übereinstimmen.

Verhalten dieses Öles gegen Reagentien.

Behandlung mit Haloiden.

Die Haloide wirken alle sehr stark auf das Asarumöl. Chlor, in das Öl und seine Lösungen eingeleitet, zerstört dasselbe gänzlich. Brom wird anfangs lebhaft absorbiert, und zwar ohne Auftreten von Bromwasserstoff; nach einiger Zeit färbt sich aber das Öl sehr dunkel, geht in eine dunkelgrüne, schmierige Masse über und eine lebhafte Entwickelung von Bromwasserstoff macht sich bemerkbar. Es war unmöglich, zu krystallinischen Produkten zu gelangen, und das Resultat

war nicht besser, wenn beide Körper als Lösungen in Tetrachlormethan verwendet wurden, eine Methode, wodurch es bekanntlich gelingt, aus dem Asaron ein krystallinisches Diadditionsprodukt zu erhalten. Auch wurde versucht, das Brom als Gas mittels eines Kohlensäurestromes[1]) einzuleiten, aber vergebens; immer wurden dieselben unerquicklichen Produkte erhalten. Jod bildet mit dem Öl braune, klumpige Niederschläge, die nicht zu reinigen waren.

Einwirkung von Jodwasserstoff.

Jodwasserstoff bildet, wie überhaupt die Haloidwasserstoffe, keine festen oder krystallinischen Verbindungen mit dem Öl, dagegen wirkt er in anderer Weise auf dieses verändernd ein

Wird nämlich das Öl mit einem Überschufs von konzentrierter Jodwasserstoffsäure (v. sp. Gew. 1,70) erhitzt, so wird Jodmethyl abgespalten, während sich gleichzeitig eine schwarze, pechähnliche Masse bildet. Dieser Versuch wurde so ausgeführt, dafs das Öl in einem Kolben mit einem grofsen Überschufs der konzentrierten Säure zusammengebracht wurde. Der Kolben wurde jetzt mit einem Liebigschen Kühler verbunden und in einem Paraffinbade auf 150° C. erhitzt. Es destilliert dann eine trübe Flüssigkeit über, aus welcher sich bald eine untersinkende Schicht ausscheidet. Diese schwere Flüssigkeit hat den charakteristischen süfslichen Geruch des Methyljodids. Die Destillation geht äufserst langsam von statten, da der Inhalt des Kolbens immer zu einer dicken zähen Masse wird. Wenn diese mit Wasser oder Jodwasserstoffsäure verdünnt wird, so geht bei einer erneuerten Destillation wiederum Methyljodid über.

Das ausgeschiedene Jodmethyl ist immer stark gefärbt von mitgerissenem Jod und trübe wegen des mit übergegangenen Wassers und Jodwasserstoffes, und mufs deswegen gereinigt werden. Dies führte ich so aus, dafs es erst mit Wasser, nachher mit Quecksilber und endlich, da dies nicht zur vollständigen Entfärbung genügte, mit einer verdünnten Lösung von Natriumthiosulfat ausgeschüttelt wurde. Mit Chlorcalcium getrocknet, ging diese Flüssigkeit bis zum letzten Tropfen bei 44° C. über.

---

[1]) Nur auf diese Weise ist es zum Beispiel möglich, aus dem Safrol ein krystallinisches Bromid zu erhalten. Cfr. Schiff: Berichte d. d. chem. Gesellschaft, XVII, p. 1931—1940.

Eine nach der Methode von Carius ausgeführte Jodbestimmung gab folgendes Resultat:

Analyse. 0,173 g Substanz gaben 0,285 g Jodsilber, entsprechend 89,02 % Jod, während Jodmethyl, CH_3J, 89,44 % Jod enthält.

Die abgespaltene Flüssigkeit war also Jodmethyl.

Diese Abspaltung von Jodmethyl kann nur darin ihre Ursache haben, dafs das Öl eine oder mehrere Methoxylgruppen — OCH_3 — enthält. Die Abspaltung erfolgt in dem Sinne der Gleichung:

$$ROCH_3 + JH = ROH + JCH_3.$$

Die Anzahl dieser Gruppen kann bestimmt werden durch Wägung des ausgeschiedenen Methyljodids; da aber dieses immer sehr unrein erhalten wird und da die erwähnte Reinigung grosse Verluste mitführt, habe ich davon abgesehen, auf diese einfachste Weise, die von Staats und Boutlerow verwendet wurde, diese Bestimmungen auszuführen.

Neuerdings hat dagegen S. Zeisel[1]) eine verbesserte Methode zum quantitativen Nachweis von Methoxylgruppen in organischen Verbindungen angegeben. Diese Methode geht darauf aus, eine geringe Menge der Substanz mit Jodwasserstoff zu zerlegen und das gebildete Methyljodid, nachdem es von mitgerissenem Jod und Jodwasserstoff befreit ist, in einer alkoholischen Silbernitratlösung aufzufangen; das ausgeschiedene Silberjodid wird gewogen, und aus der Menge desselben berechnet sich dann leicht die Menge des enthaltenen Methoxyls. Obgleich diese Methode auch keine ganz exakte ist, so gibt sie doch erfahrungsgemäfs[2]) viel genauere Resultate, als die direkte Wägung des Jodmethyls, und ich habe deshalb dieselbe hier angewandt.

Analyse I. 0,264 g Öl gaben 0,604 g Jodsilber = 0,365 g Jodmethyl = 138 % CH_3J.

Analyse II. 0,224 g Substanz gaben 0,530 g Jodsilber = 0,323 g Jodmethyl = 144 % Jodmethyl.

Wenn aber eine Verbindung $C_{11}H_{14}O_2$ eine OCH_3-Gruppe enthält, so müfste sie 78,5 % Jodmethyl geben, bei zwei OCH_3-Gruppen dagegen 159 %. Die gefundenen Zahlen zeigen zwar keine vollständige Übereinstimmung, liegen aber doch der letzten Zahl viel näher,

---

[1]) Wiener Monatshefte VI. p. 986—996. Ausführliches Referat im Chem. Zentralblatt XVIII. p. 439 (1886).

[2]) Versuche mit Asaron und dessen Oxydationsprodukten zeigten dasselbe.

so dafs wir hier zwei Methoxylgruppen annehmen müssen. Die Ursache der mangelhaften Abspaltung liegt wohl darin, dafs das schwarze Reaktionsprodukt noch unangegriffene Teile des Öles einhüllt und so eine vollständige Einwirkung verhindert. Davon, dafs das Öl wirklich zwei Methoxylgruppen enthält, werden wir auch in dem Folgenden eine Bestätigung finden.

Verhalten gegen salpetrige Säure.

Das Öl ist durch die Fähigkeit charakterisiert, sich mit salpetriger Säure zu einer festen krystallinischen Verbindung zu vereinigen. Dieselbe wurde folgendermafsen dargestellt.[1]) Das Öl wurde in Eisessig (93 prozentige Essigsäure) gelöst; zu der klaren, farblosen Flüssigkeit wurde unter Abkühlung nach und nach eine konzentrierte Lösung von salpetrigsaurem Natrium zugesetzt, solange als sich das Gemisch klar erhielt. Nach kurzer Zeit wurde einige Minuten erwärmt und die jetzt dunkel gefärbte Flüssigkeit beiseite gestellt. Nach einigen Tagen war der Boden des Gefäfses mit einer braunen, krystallinischen Masse bedeckt. Dieselbe wurde auf dem Filtrum mittels der Luftpumpe gut abgesaugt und mit Essigsäure gewaschen. In Wasser, auch in heifsem, war sie ganz unlöslich, konnte dagegen aus heifsem Eisessig und aus heifsem 50 prozentigem Alkohol leicht umkrystallisiert werden. Nach einmaliger Umkrystallisation bildete sie braungelbe Krystallblättchen von dem Schmelzpunkte 115° C., nach mehrmaliger Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol (50 %) aber erschien sie als feine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 118° C., welcher bei weiterer Umkrystallisation nicht weiter stieg. Die Substanz wurde erst im Exsiccator, danach im Luftbade bei 100° getrocknet, wobei sie nicht an Gewicht verlor, sie enthielt also nicht Krystallwasser. Dafs dieselbe Stickstoff enthielt, wurde durch Glühen einer kleinen Probe mit Natriummetall nachgewiesen. Es hatte sich dabei eine reichliche Menge Cyannatrium gebildet, welche durch Überführung in Berlinerblau und Rhodaneisen nachgewiesen wurde.

Es wurde sodann zur Analyse geschritten. Die Stickstoffbestimmung wurde nach der Methode von Dumas mittels des von H. Schwarz[2]) konstruierten Apparates ausgeführt.

---

[1]) Cfr. Tönnies in Berichte d. d. chem. Gesellschaft. Bd. XI, p. 1511 und XIII, p. 1845. Cfr. auch Annalen der Chemie. Bd. 239, p. 53.

[2]) Berichte d. d. chem. Gesellschaft, XIII, p. 772.

Analyse.

S = Gewicht der angewandten Substanz = 0,150 g,
V = abgelesenes Volumen = 15,3 cc,
B = Barometerstand während des Versuches = 760 mm,
T = Temperatur = 23 ° C.,
t = Tension des Wasserdampfes bei T = 20,888.

Daraus berechnet sich das Gewicht des enthaltenen Stickstoffs wie folgt:

$$G = \frac{0{,}001256 \,.\, 15{,}3\,(760 - 20{,}888)}{760 \,.\, (1 + 0{,}00367 \cdot 23)}$$
$$= 0{,}171 \text{ g},$$
$$= 11{,}3\,\% \text{ N}.$$

Die Formel $C_{11}\,H_{14}\,O_2\,N_2\,O_3$ verlangt 11,03 % Stickstoff.

Oxydation des bei 250 ° siedenden Öles.

a. Oxydation mit Salpetersäure.

Konzentrierte und rauchende Salpetersäure wirken unter sehr starker Erhitzung, die bis zur Entzündung und Zerschmetterung der Gefäfse steigen kann, auf das Öl ein. In der Kälte wirkt dagegen verdünnte Salpetersäure (spezif. Gew. 1,15, 25prozentig) nicht oder doch sehr schwach ein. Unterstützt man die Operation durch gelindes Erwärmen, z. B. auf dem Dampfbade oder auf dem Drahtnetze über einer kleinen Gasflamme, so findet schon bei mittlerer Temperatur eine kräftige Einwirkung statt. Die Säure färbt sich rot, das darüber stehende Öl färbt sich ebenfalls, wird zähe und harzähnlich, und unterbricht man in diesem Stadium den Vorgang, so erstarrt die über der Säure stehende Masse zu einem festen, porösen, harzähnlichen Kuchen von gelber Farbe. Aus derselben habe ich durch Lösung in Ammoniakwasser und Fällung mit Salzsäure eine geringe Menge einer krystallinischen, bei 178 ° schmelzenden Säure erhalten. Da ich aber dieselbe in viel reichlicherer Menge bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhielt, so bespreche ich sie erst unten. Auch war die aus 30 g Öl erhaltene Menge in der That so gering, dafs sie nach der Reinigung kaum für eine Analyse hätte reichen können. Sonst war aus diesem intermediären Harz kein Produkt von krystallinischer Beschaffenheit zu erhalten.

Die Oxydation wurde daher unter oft wiederholtem Schütteln fortgesetzt, bis nur wenig der zähen Substanz übrig war. Während der ganzen Operation machte sich eine äusserst lebhafte Gasentwickelung

bemerkbar. Um die Beschaffenheit dieser Gase zu erkennen, wurden sie zuerst in Kalkwasser geleitet. Die starke Trübung, die dadurch hervorgerufen wurde, bewies die Anwesenheit von Kohlensäureanhydrit.

Bei der Oxydation des Asarons mit Salpetersäure fand Staats, dafs auch Cyanwasserstoff sich unter den gebildeten Gasen befand. Dies ist auch hier der Fall, was schon dadurch angedeutet wurde, dafs die entweichenden Dämpfe einen Kupferguajakpapierstreifen lebhaft blau färbten. Da aber diese Reaktion auch von gewissen niedrigen Stickstoffoxyden hervorgebracht werden kann, erschien ein näherer Nachweis nötig. Die Gase wurden deshalb durch verdünnte Kalilauge geführt. Die hierdurch erzeugte Flüssigkeit zeigte durch mehrere Reaktionen, dafs sie Cyanwasserstoff enthielt. Wenn sie erwärmt wurde, gab sie Blausäure ab, die das Guajakkupferpapier färbte. Mit eisenoxydhaltiger Eisenoxydulsulfatlösung versetzt und darauf mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, gab sie einen reichlichen blauen Niederschlag. Am schönsten wurde aber Cyanwasserstoff nachgewiesen durch Überführung in Rhodankalium. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit gelbem Schwefelammonium versetzt, auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Salzsäure übersättigt. Nachdem die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Schwefel abfiltriert war, gab sie, auch sehr verdünnt mit Eisenchlorid die prächtigste Rhodaneisenreaktion.

Aufser Stickoxyd, Kohlenstoffdioxyd und Cyanwasserstoff schienen die entwickelten Gase keine anderen Beimengungen zu enthalten.

Die Flüssigkeit, die in dem Oxydationskolben zurückgeblieben war, war rötlichgelb gefärbt und gab auch nach dem Eindampfen keine Krystallisation, dagegen schieden sich einige Harzflocken aus. Auch bei Ausschütteln mit Äther wurden keine nennenswerten Resultate erhalten. Durch Ausgiefsen der Flüssigkeit in Wasser wurden keine Nitroprodukte erzielt. Beim Übersättigen mit Ammoniak und Zusatz von Chlorcalcium gab dagegen die jetzt sehr dunkle Flüssigkeit einen starken Niederschlag, der in Essigsäure unlöslich, in Salpeter- und Salzsäure leicht löslich war, mithin aus oxalsaurem Kalk bestand. Dieser Niederschlag wurde dadurch gereinigt, dafs er wiederholt in Salzsäure gelöst und nachher mit Ammoniak gefällt wurde. Dieses wurde wiederholt, bis er ganz weifs war und sich ohne Färbung in Salzsäure löste. Das Kalksalz wurde jetzt abfiltriert, sorgfältig ausgewaschen und bei 150° getrocknet. Qualitativ wurde die Oxalsäure dadurch nachgewiesen,

dafs das Salz bei Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure Kohlensäure und Kohlenoxyd, das in der Öffnung des Cylinders mit blauer Flamme brannte, gab. Das Kalksalz wurde aufserdem zu einigen Calciumbestimmungen durch Glühen im Platintiegel bis zu konstantem Gewicht verwendet. Die Resultate zeigen zur Genüge, dafs wirklich oxalsaurer Kalk vorlag.

Analyse I. 0,298 g Substanz gaben 0,1145 g CaO = 0,0818 g = 27,45 % Ca.

Analyse II. 0,352 g Substanz gaben 0,1335 g CaO = 0,09714 g = 27,60 % Ca.

Die Formel des bei 150° getrockneten Calciumoxalats ist $CaC_2O_4 + H_2O$ und fordert 27,39 % Calcium, welches mit dem gefundenen übereinstimmt.

Da die Oxydation des Öles mit Salpetersäure also keine wesentlichen Anhaltspunkte zur Kenntnifs desselben gegeben hatte, wurde die Einwirkung eines andern Oxydationsmittels untersucht.

b. Oxydation mit übermangansaurem Kalium.

Je 20 g des Öles wurden in einem geräumigen Kolben mit einem Liter Wasser tüchtig geschüttelt und damit im Wasserbade auf ungefähr 50° erhitzt. Es wurde sodann nach und nach in kleinen Portionen die gleiche Menge übermangansauren Kaliums zugesetzt und häufig geschüttelt. Die Oxydation ging anfangs lebhaft, doch ohne Entwickelung von Kohlensäure, später aber langsamer. Nach vollständiger Entfärbung und Abkühlung wurde vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert und das Filtrat hingestellt. Aus diesem schieden sich niemals, auch nicht wenn heifs filtriert wurde, wie es bei dem entsprechenden Filtrat aus Asaron der Fall ist, Krystalle aus. (Bei einer so vorsichtigen Oxydation hätte das Aldehyd $C_{10}H_{12}O_3$ sich gewifs gebildet, wenn Asaron in nennenswerter Menge vorhanden gewesen wäre.) Der Braunsteinniederschlag, der noch ölige Tropfen enthielt, wurde mittels der Spritzflasche in den Kolben zurückgebracht, mit Wasser geschüttelt, im Wasserbade erwärmt und dann, wie oben angegeben, weiter oxydiert. So fuhr ich fort, bis eine merkbare Reduktion des Chamaeleons nicht mehr stattfand, was gewöhnlich nach ungefähr vier Portionen Kaliumpermanganat der Fall war.

Die vereinigten alkalischen Filtrate wurden jetzt auf ein geringes Volumen eingedampft. Während des Eindampfens zeigte sich ein feiner

vanillinähnlicher Geruch, ganz wie wenn man Safrol oxydiert. Der Braunsteinniederschlag wurde bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und dann mit Äther und Alkohol im Wasserbade extrahiert, um eventuell in Wasser unlösliche Oxydationsprodukte zu erhalten. Solche wurden dabei nicht gefunden. Die eingedampfte alkoholische Flüssigkeit war von weingelber Farbe und gab keine krystallinische Ausscheidung.[1]) Beim Ausschütteln mit Äther gibt es an diesen nur schmierige Stoffe in sehr geringer Menge ab. Wurde dagegen die Flüssigkeit mit einer stärkeren Säure — mit Rücksicht auf die weitere Untersuchung wurde Phosphorsäure angewendet — übersättigt, so schied sich in amorphen Flocken schnell eine Säure aus, welche sich dadurch von der bei der Oxydation von Asaron gewonnenen verschieden zeigt, dafs sie bedeutend schwerer in heifsem Wasser löslich ist; auch wird sie beim Übersättigen augenblicklich gefällt, während die aus Asaron erhaltene Säure gewöhnlich erst nach einiger Zeit auskrystallisiert. Gleichzeitig entwickelte sich eine bedeutende Menge eines Gases, das, in Kalkwasser geleitet, eine starke Trübung hervorrief, also Kohlensäure war.

Die ausgeschiedene feste Säure ist leicht löslich in siedendem, verdünntem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten in gelben, nadelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkte 176° wieder aus. Nach wiederholter Umkrystallisation aus heifsem, 50prozentigem Alkohol war sie ganz weifs geworden und der Schmelzpunkt bei 180° ein konstanter. Diese Säure wird nur bei vorsichtiger Oxydation gebildet, bei sehr kräftiger Einwirkung geht die Oxydation schnell weiter.

Der Schmelzpunkt dieser Säure scheint am nächsten auf Paratoluylsäure hinzuweisen. Die Analysen, die mit einer bei 100° getrockneten Substanz ausgeführt wurden, zeigten indessen gleich die Unrichtigkeit dieser Annahme an. Die Verbrennungen wurden, wie oben erwähnt. ausgeführt.

Analyse I. 0,1855 g Substanz gaben 0,0925 g Wasser und 0,407 g Kohlensäure.

Analyse II. 0,1725 g Substanz gaben 0,087 g Wasser und 0,377 g Kohlensäure.

---

[1]) Bei der Oxydation von Asaron habe ich auf diesem Punkte oft die Ausscheidung des Salzes $C_6H_2(OCH_3)_3COOK + H_2O$ bemerkt. Dasselbe ist sehr leicht rein zu erhalten, da es aus seiner weingeistigen Lösung mit Äther gefällt wird. Meine Analysen leiten zu obiger Formel.

Die erhaltenen Zahlen stimmen sehr gut mit denjenigen überein, welche man für Dimethylprotocatechusäure (Veratrumsäure) berechnet. Die Formel dieser Säure $C_6H_3(OCH_3)_2COOH = C_9H_{10}O_4$ fordert 59,35 % Kohlenstoff und 5,49 % Wasserstoff. Zur grösseren Übersichtlichkeit stelle ich die Resultate der Analysen tabellarisch zusammen.

	Berechnet für $C_9H_{10}O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C_9	59,35	59,84	59,60
H_{10}	5,49	5,54	5,604
O_4	35,16	—	—
	100,00	—	—

Auch der Schmelzpunkt 180° stimmt mit demjenigen der Veratrumsäure.

Um die Identität dieser Säure mit Veratrumsäure noch festzustellen, wurde teils eine Analyse des Silbersalzes, teils eine Abspaltung von Jodmethyl unternommen.

Das Silbersalz wurde auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt; die Säure wurde in Ammoniakwasser gelöst und das überschüssige Ammoniak durch Erwärmen verjagt. Die Flüssigkeit wurde mit salpetersaurem Silber gefällt, wodurch ein in feinen Nadeln krystallisierendes Salz erhalten wurde. Dieses wurde im Exsiccator und danach im Trockenschranke bei 100° getrocknet.

Analyse I. 0,432 g Silbersalz gaben 0,161 g Silber = 37,27 % Ag.

Analyse II. 0,188 g Salz gaben 0,070 g Silber = 37,23 % Ag.

Die Formel $C_9H_9AgO_4$ fordert 37,37 % Silber.

Bei der Abspaltung von Jodmethyl verfuhr ich nach dem oben angegebenen Zeiselschen Verfahren und erhielt folgende Zahlen:

Analyse I. 0,333 g Substanz gaben 0,880 g AgJ, welches 159 % abgespaltenen Jodmethyls entspricht.

Analyse II. 0,192 g Substanz gaben 0,496 g AgJ, welches 155 % entspricht.

Für Veratrumsäure berechnet sich eine Ausbeute von 156,04 % Jodmethyl, was mit dem Gefundenen sehr gut übereinstimmt.

In dem Kölbchen, worin diese Jodmethylabspaltung vorgenommen wurde, blieb eine dunkelbraune Flüssigkeit zurück. Aus dieser krystallisierte bei Abkühlung eine Säure in schönen glänzenden Krystallen heraus. Nach einmaliger Umkrystallisation schmolzen diese Krystalle bei 198° C., nachdem sie bei einer etwas niedrigeren Temperatur ihr Krystallwasser abgegeben hatten und dadurch undurchsichtig geworden waren. Dieses Verhalten ist für Protocatechusäure charakteristisch. Dafs es diese war, zeigte sich auch durch das Verhalten gegen Eisenchlorid. In Alkohol gelöst gab sie nämlich mit diesem Reagens die für Protocatechusäure charakteristische grüne Farbe, und wurde jetzt eine sehr verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron zugesetzt, so veränderte sich diese Farbe durch blau nach und nach in rot. Von einer Elementaranalyse, sowie von einer näheren Identifikation der Protocatechusäure konnte unter diesen Umständen abgesehen werden. Ihr Auftreten ist der schlagendste Beweis, dafs die bei 180° schmelzende Säure wirklich Veratrumsäure ist, indem sie aus derselben nach folgender Formel entsteht:

$$C_6 H_3 (OCH_3)_2 COOH + 2HJ = 2CH_3J + C_6 H_3 (OH)_2 COOH.$$

Aufser Veratrumsäure hatten sich auch bei der Oxydation andere Säuren gebildet. Als ich die mit Phosphorsäure stark übersättigte Oxydationsflüssigkeit einer Destillation unterwarf, ging nämlich eine sauer reagierende Flüssigkeit über. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis das Übergehende keine saure Reaktion mehr zeigte.

Die qualitative Untersuchung des Destillates ergab nur die Anwesenheit von Essigsäure. Mit Silbernitrat und Quecksilberoxyd fand keine Reduktion resp. Kohlensäureentwickelung statt. Ameisensäure war somit nicht vorhanden.

Dafs höhere Fettsäuren nicht vorhanden waren, ergab sich aus folgendem Verhalten: Die Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt und zur Trockne eingedampft. Die Natronsalze wurden in Alkohol gelöst und die Lösung wieder zur Trockne eingedampft. Eine konzentrierte Lösung der so erhaltenen Natronsalze gab mit Kupfersulfat keinen Niederschlag, was der Fall gewesen wäre, wenn Buttersäure oder noch höhere Fettsäuren anwesend gewesen wären. Dagegen gab das trockne Natronsalz beim Erhitzen mit arseniger Säure den sehr unangenehmen Geruch des Kakodyloxyds, und wenn es mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure erhitzt wurde, so machte sich der Geruch des Aethylessigäthers bemerkbar.

Um die Anwesenheit der Essigsäure vollständig aufser Zweifel zu setzen, stellte ich aus dem Natronsalze durch Fällung mit salpetersaurem Silber und Alkohol das Silbersalz dar. Dasselbe bildete einen hübschen, weifsen, krystallischen Niederschlag, der abfiltriert, mit verdünntem Alkohol gewaschen, getrocknet und analysiert wurde.

Analyse. 0,356 g Silbersalz gaben 0,228 g Silber. Der Silbergehalt berechnet sich hieraus auf 64,04 %.

Die Formel $CH_3 COO Ag$ fordert 64,67 % Ag. Wenn höhere Fettsäuren anwesend gewesen wären, so hätten ihre Silbersalze entstehen müssen. Da Silberpropionat aber kaum 60 % Silber enthält und die höheren fettsauren Silbersalze noch weniger, so können diese nicht anwesend gewesen sein.

Der Destillationsrückstand enthielt aufser Phosphorsäure noch Oxalsäure. Diese wurde leicht dadurch nachgewiesen, dafs nach Übersättigen mit Ammoniak und Zusatz von Chlorcalcium ein Kalksalz präzipitiert wurde, welches in Essigsäure unlöslich, aber in Salzsäure löslich war. Da ich schon bei der Oxydation mit Salpetersäure diese Säure mit vollständiger Sicherheit nachgewiesen hatte, war ihr Auftreten hier nur von geringem Interesse und es konnte von einem quantitativen Nachweis abgesehen werden.

Betrachten wir die Resultate der oben angegebenen Untersuchungen über den Hauptbestandteil des Asarumöles, so geht aus den Elementaranalysen und Dampfdichtebestimmungen hervor, dafs die empirische Formel desselben $C_{11} H_{14} O_2$ sein mufs. Um die Konstitution dieses Öles zu beurteilen, sind die Resultate der Oxydation in erster Reihe mafsgebend. Bei der Oxydation mittels Kaliumpermanganat wurde eine wohlbekannte aromatische Säure, nämlich Dimethylprotocatechusäure, erhalten. Diese Oxydation läfst sich am einfachsten durch folgende Formel ausdrücken:

$$C_{11} H_{14} O_2 + 4 O_2 = C_9 H_{10} O_4 + 2 CO_2 + 2 H_2O.$$

Da nun die Dimethylprotocatechusäure folgende Konstitution hat:

$$C_6 H_3 (OCH_3)_2 COOH,$$

so kann man daraus den Rückschlufs ziehen, erstens, dafs das Öl den Benzolrest $\equiv C_6 H_3$ enthält, zweitens, dafs die zwei Methoxylgruppen der Veratrumsäure schon in dem Öl enthalten sind. Diese letzte An-

nahme wird dadurch bestätigt, dafs es wirklich gelingt, aus dem Öl mittels Jodwasserstoff Jodmethyl abzuspalten, wenn auch die Menge desselben etwas hinter dem berechneten zurückblieb. Es bleibt also, wenn das Öl die empirische Formel $C_{11}H_{14}O_2$ hat, nur noch eine Atomgruppe C_3H_5 übrig, welche wir uns als das so oft in Pflanzenstoffen vorkommende Allyl vorzustellen haben. Hierfür sprechen folgende Umstände: Erstens entsteht bei der Oxydation Essigsäure in gröfserer Menge, nach der Formel

$$R^I - CH = CH - CH_3 + 2O_2 = RCOOH + \mathbf{COOH - CH_3} \quad -$$

da ja bekanntlich bei Oxydationen die Spaltung von Molekülen vorzugsweise da geschieht, wo eine doppelte Bindung vorhanden. Zweitens spricht die Bildung eines Additionsproduktes mit salpetriger Säure für die Anwesenheit der Allylgruppe, denn solche bilden sich, nach unseren jetzigen Kenntnissen[1]), vorzugsweise, wo eine ungesättigte Atomgruppe vorhanden ist, besonders oft bei Allylverbindungen, wie Anethol u. a. Das Verhalten gegen Brom, das erst lebhaft addirt wird, spricht auch für dieselbe Annahme, obgleich es nicht gelang, ein reines Additionsprodukt mit einem Moleküle Brom zu erhalten. Die Bildung von Oxalsäure bei der Oxydation ist auf Spaltung des Benzolkernes zurückzuführen.

Die Stellung der Seitenketten in dem Moleküle dieses Öles ist durch die Bildung der Veratrumsäure gegeben, die C_3H_5gruppe befindet sich also in der Stellung (1), die zwei Oxymethylgruppen zu jener respektive in der Para- (4) und Meta (3) stellung. Da das Asaron dieselben Seitenketten enthält und aufserdem nur noch eine OCH_3gruppe, so dürfte es wahrscheinlich sein, dafs nur die Stellung der letzten Gruppe in dem Asaronmoleküle abweichend ist.

Nach diesen Ausführungen glaube ich mich zu der Annahme berechtigt, dafs das Asarumöl zum grofsen Teil aus der Verbindung $C_6H_3C_3H_5$ (1) OCH_3 (3) OCH_3 (4) besteht, welche mit dem Methyläther des Eugenols identisch ist, eine Verbindung, die bisher nicht in der Natur aufgefunden, dagegen mehrmals synthetisch dargestellt wurde[2]).

---

[1]) Cfr. Tönnies in Berichte d. d. chem. Gesellschaft. Bd. XI, p. 1511 und XIII, p. 1845. Cfr. auch Annalen der Chemie. Bd. 239, p. 53.

[2]) Graebe, Borgmann, Ann. 158, p. 282. Matsmoto, Berichte 11, S. 123.

Die über 300° siedenden Bestandteile des Asarumöles.

Bei den Fraktionierungen des Asarumöles fand immer bei hoher Temperatur — gegen 300° — eine bedeutende Dekomposition statt. Es blieb in der Retorte ein stark gefärbtes braunes Öl oder Harz zurück, und die übergehenden Teile waren intensiv grün bis blau gefärbt. Durch Aufbewahren wurde die Farbe unscheinbar, bei wiederholter Rektifikation kehrte sie aber mit früherer Stärke zurück. Es erwies sich aber dennoch durchaus aussichtslos, aus diesen Produkten irgend einen reinen Körper darzustellen, und ich will mich daher nicht weiter darauf einlassen.

Solche grünen bis blauen Öle sind bekanntlich in sehr vielen Ölen enthalten und unter verschiedenen Namen, wie Cörulin (Gladstone) und Azulen (Piefse) beschrieben worden. Was man von ihnen weifs, ist indessen nur wenig. Bruylants[1]) meinte, das grüne Öl in Valeriana officinalis L. als Borneoloxyd $C_{20}H_{34}O$ identifizieren zu können. Aus dem blauen Bestandteil des Öles von Artemisia Absinthium L., welches nach Beilstein und Kupfer[2]) ein Polymer des in demselben Öle vorkommenden Bestandteiles $C_{10}H_{16}O$, erhielt Wright[3]) mittels Zinkchlorid oder Phosphorsulfid Cymen (Cymol), $C_{10}H_{14}$. L. Kopp[4]) erhielt aus der sogenannten Resina guajaci peruviana vel aromatica, einem Harze von vollständig unbekannter Abstammung, ein blaues Öl, welches nach der Formel $C_{20}H_{30}O$ zusammengesetzt war und durch Reduktion mit Natrium einen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{30}$ gab. Von andern Pflanzen, wo solche Öle vorkommen, bemerke ich Matricaria Chamomilla L.,[5]) Artemisia nobilis L., Arnica montana L., Pimpinella nigra Wildenow, Acorus Calamus L., Ferula Sumbul Hooker, Pelargonium Roseum Willd, Pogostemon Patchouly Pellet., Achillaea Millefolium L., Gi-resina asa foetida, Gi-resina galbanum etc.[6])

Es liegen jedoch keine Anhaltspunkte vor, wonach man das grüne Öl von Asarum europaeum L. mit einem dieser Öle vergleichen oder

---

[1]) Berichte d. d. chem. Gesellschaft. Bd. XI, p. 452 (1878).

[2]) Berichte d. d. chem. Gesellschaft. Bd. VI, p. 1210 (1873).

[3]) Flückiger: Pharmakogn. des Pflanzenreiches. 1884, p. 649.

[4]) Archiv der Pharmacie. Bd. 209, p. 193 (1876).

[5]) Cfr. Berichte d. d. chem. Gesellsch. Bd. IV, p. 37 (1871).

[6]) Ueber diese Öle siehe Flückigers Pharmakognosie des Pflanzenreiches, wo auch meist die Literatur angegeben ist.

gar identifizieren könnte, und es ist in der That sehr schwierig, sich von der Reinheit eines solchen Destillates zu überzeugen, besonders wenn, wie hier, ein Bestandteil des Öles vorhanden ist, der bei 296° siedet, nämlich Asaron. Meine stark grünen Öle zeigten auch sehr oft eine gröfsere oder kleinere Ausscheidung von Asaron.

Oleum Asari Canadensis.

Asarum europaeum L. wird in dem nördlichen Amerika durch die nahe verwandte Art Asarum canadense L. vertreten, eine Art, die in der That so nahe mit der unsrigen verwandt ist, dafs man darüber in Zweifel gewesen ist, ob hier zwei Arten oder nur zwei Varietäten vorliegen. Nach Power[1]) und H. Baillon[2]) scheinen jedoch beide als gute Arten aufgefafst werden zu müssen.[3]) Bei dieser nahen botanischen Verwandtschaft ist es um so eigentümlicher, dafs die chemischen Beziehungen der beiden Pflanzen nicht unerheblich von einander differieren, wie es auch aus der medizinischen Verwendung beider hervorgeht. Während nämlich Asarum europaeum hauptsächlich als emeticum und purgans Verwendung fand, so hat erfahrungsmäfsig Asarum canadense nur mild stimulierende und diaphoretische Wirksamkeit. Da ich im Besitz einer kleinen Menge des Oleum asari canadensis von der Fabrik der Herren Schimmel & Co. in Leipzig war, so schien es mir nicht uninteressant, auch mit diesem einige Versuche anzustellen, welche allerdings nicht sehr zahlreich sein konnten, da die vorliegende Menge nur 100 g betrug.

Über das Rhizom von Asarum canadense L. und dessen Bestandteile liegen nur wenige Arbeiten vor. Von älteren Arbeiten ist nur diejenige von Procter[4]) von Interesse, indem er die Abwesenheit des „Asarits" oder „Asarumkamfer" der früheren Forscher (nach unserer Termi-

---

[1]) F. Power, On the constituents of the rhizome of Asarum Canadense L. Dissertation, Strasbourg. 1880, p. 7.

[2]) Rémarques sur l'androcée des Asarum et sur des appendices qui tiennent la place des pétales dans l'Asarum europaeum. Adansonia p. 55—57.

[3]) Power, der den anatomischen Bau der Rhizome und Wurzeln beider Arten untersuchte und davon Abbildungen gibt, fand in dieser Hinsicht keinen Unterschied.

[4]) American journal of Pharmacy, XIII, p. 177—182 (1841). Vergleiche ferner Am. journ. of Ph. vol. X, p. 181 und ibid. 1876 No. 4, p. 48.

nologie Asaron) darin nachwies. Von grofser Wichtigkeit ist die oben citierte Arbeit von Power, worin dieser sowohl die Angaben Procters bestätigt, als auch die Resultate einer eingehenden Untersuchung der Wurzel und besonders des Öles derselben gegeben hat.

Das Rhizom enthält, nach dieser Angabe, eine geringe Menge eines eigentümlichen, amorphen Alkaloids, aus welchem es aber nicht möglich war, reine krystallinische Produkte zu erhalten, weshalb seine nähere Untersuchung leider unterbleiben mufste. Ein solches ist in Asarum europaeum nie nachgewiesen — wenn man nicht das Asarin oder Asarinbitter[1]) von Lassaigne und Feneuille dafür ansehen will —, obgleich die Möglichkeit nahe liegt, dafs die eigentümliche Wirksamkeit desselben von einem solchen herrührt. Dem Öle von Asarum canadense liegt ein monovalenter, flüssiger Alkohol, $C_{10}H_{18}O$, zu Grunde. Diesem mit dem Borneol isomeren Alkohol wird von Power der Name Asarol beigelegt. Er kommt in zwei Modifikationen vor, die sich sonst ganz gleich verhalten, aber verschiedene Siedepunkte, 196^0 bis 199^0 C. und 222^0 bis 226^0, zeigen. In dem Öle ist er als zusammengesetzter Ester vorhanden und zwar in Verbindung mit Essigsäure und einer höheren Fettsäure, wahrscheinlich Valeriansäure. Diese Ester machen die Hauptmenge des Öles aus, aber daneben kommt in sehr geringer Menge ein bei 163^0 bis 166^0 C. siedendes Terpen, Asaren, vor, das merkwürdigerweise optisch inaktiv ist, dessen Eigenschaften aber sonst nicht näher angegeben sind, und, in etwas gröfserer Menge, ein bei 249^0 bis 252^0 siedender neutraler Bestandteil, welchem er die Formel $C_{12}H_{16}O_2$ und den Namen „Asarin" beilegt. Das spezifische Gewicht desselben ist 1,021. Dieses Öl gibt nur wenig charakteristische Reaktionen, aber durch Oxydation mit Chromsäuregemisch erhielt Power daraus Oxalsäure, Essigsäure und eine feste bei 171^0 bis 172^0 schmelzende Säure, deren Formel er nach einer Analyse mit einigem Zweifel als $C_9H_{10}O_4$ angibt. Die Fraktionen über 275^0 sind bei Ol. asari canadensis wie bei dem von mir untersuchten Öle eine schwere tiefblau gefärbte Flüssigkeit, welche nicht rein zu erhalten ist. Asaron war in dem Öle nicht vorhanden.

Die von mir unternommenen Versuche mit diesem Öle gaben mir Resultate, welche die Angaben von Power vollständig bestätigten.

---

[1]) Dasselbe ist irrtümlicherweise bei Staats, l. c. p. 1, für identisch mit Asaron angenommen.

Das Öl war hellgelb, leicht beweglich, von eigentümlichem, ingwerähnlichem Geruch, der von demjenigen des europäischen Öles sehr verschieden, aber viel angenehmer[1]) war. Es zeigte keine Ausscheidung in der Kälte. Das spezifische Gewicht war 0,961 bei 20° C. (P. fand für Öle verschiedener Herkunft 0,933—0,961).

Das Öl begann bei 160° zu sieden, aber nur sehr wenig ging unter 200° C. über. Von da aus stieg der Siedepunkt langsam und regelmäfsig auf 270°, wo das übergehende Destillat grün zu werden anfing. Die Fraktion 270° bis 300°, worin Asaron enthalten sein mufste, falls solches überhaupt im Öle vorhanden, wurde auf bekannte Weise mit Kaliumpermanganat oxydiert, aber in der erhaltenen Flüssigkeit waren die Oxydationsprodukte des Asarons nicht nachzuweisen, was mit Sicherheit darauf schliefsen läfst, dafs Asaron in diesem Öle nicht vorhanden ist.

Die nach zweimaliger Rektifikation zwischen 245 und 260° übergehende Menge, ein gelbliches Öl mit einem Stich ins grüne, wurde ebenfalls oxydiert, wobei ich eine geringe Menge einer festen Säure erhielt, die, nach mehrmaliger Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol, bei 180° schmolz. Dafs auch hier wirklich Veratrumsäure vorlag, ging aus einer Analyse des Silbersalzes hervor.

Analyse. 0,250 g Silbersalz gaben 0,094 g = 37,60 % Silber, während veratrumsaures Silber $C_9 H_9 Ag O_4$ 37,37 % Ag enthält.

Dafs Power dieselbe Säure erhalten hat, scheint nach seiner Analyse zweifellos, obgleich er den Schmelzpunkt 8—9° zu niedrig angibt. Dieses Verhalten bei der Oxydation deutet darauf hin, dafs das Öl $C_6 H_3 (OCH_3)_2 C_3 H_5$ auch in dem kanadischen Öle vorkommt. Die Analysen, welche P. von seinem „Asarin" veröffentlicht, weichen auch nicht viel von den meinigen ab; er fand nämlich 74,57 und 74,42 % C und 8,50—8,41 % H (cfr. oben pag. 20). Seine Dampfdichtebestimmungen, die auf Wasserstoff als Einheit umgerechnet 84,2 und 87,5 geben, stimmen auch mit der Formel $C_{11} H_{14} O_2 = 178$ besser, als mit der Formel $C_{12} H_{16} O_2 = 192$ überein. Das oben, pag. 23, erwähnte Nitrit erhielt ich dagegen nicht, welches nicht befremden kann, da ich nur eine sehr geringe Menge des überdies unreinen Produkts zu dessen Darstellung verwenden konnte.

---

[1]) Das Öl wird in der Parfümerie verwendet.

Darauf, dafs das kanadische Asarumöl zusammengesetzte Ester enthält, deutet folgendes Verhalten: Das Öl selbst, das einige Monate alt war, reagierte sehr schwach sauer, aber bei der Fraktionierung spaltete sich eine sehr reichliche Menge einer flüchtigen Säure ab, die sich mit den zuerst übergehenden Teilen ansammelte und diesen einen äufserst stechenden sauren Geruch und eine stark saure Reaktion erteilte. Diese Fraktionen wurden deshalb mit kohlensaurem Natron ausgeschüttelt und die gebildete Salzlösung zur Trockenheit eingedampft und durch Lösen in Alkohol gereinigt. Mittels der Kakodylreaktion, sowie durch Bildung von Äthylessigäther, gelang es sehr leicht, darin Essigsäure in grofser Menge nachzuweisen. Andere Säuren konnte ich darin nicht finden. Eine solche Säureabspaltung wurde in keinem Falle bei dem Öl aus Asarum europaeum bemerkt.

Aus den niedrig siedenden Ölen fraktionierte ich die unter 175° C. übergehenden ziemlich spärlichen Teile heraus. Sie gaben, nach der Methode von Wallach bromiert, kein krystallinisches Produkt, dagegen ein gelbes, dickflüssiges Öl, welches mit dem aus dem europäischen Öl erhaltenen Monobromterpen übereinstimmte. Da auch der von Power angegebene Siedepunkt, 163°, hiermit übereinstimmt, müssen wir also auch in dem kanadischen Asarumöl das Pinen Wallachs annehmen.

Obgleich diese Resultate nicht viel neues bieten, so genügen sie doch, um zu zeigen, dafs die Öle der europäischen und amerikanischen Asarumarten einerseits wesentlich verschieden sind, anderseits aber auch gemeinschaftliche Bestandteile enthalten.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Über Creolin. Unter dem Namen „Creolin“ ist seit einigen Monaten ein Präparat im Handel, welches sich dank der warmen Empfehlung von ärztlicher Seite eines ziemlichen Rufes als kräftiges und dabei ungiftiges Desinfiziens erfreut. Creolin stellt eine dickliche, dunkelbraune, teerartig riechende Flüssigkeit dar, ist mit Wasser in allen Verhältnissen zu einer emulsionsartigen Lösung mischbar und in Alkohol und fettem Öle leicht löslich; mit Eisenchlorid gibt es keine Reaktion auf Carbolsäure. Über

die chemische Zusammensetzung des Präparats gab die dasselbe einführende Hamburger Firma keinen Aufschlufs, sondern beschränkte sich auf die Mitteilung, dafs es in England durch Destillation einer bestimmten Sorte Steinkohlen gewonnen und aus dem Destillat durch eine eigenartige Behandlung mit Ätzalkalien abgeschieden werde. Die chemische Fabrik Eisenbüttel erklärte es für vollständig identisch mit dem von ihr fabrizierten Sapocarbol und seitdem ist man im allgemeinen geneigt gewesen, das Creolin für eine Mischung von Seife mit roher Carbolsäure, ähnlich dem Sapocarbol, anzusehen, wennschon damit die tatsächliche Ungiftigkeit des Creolins einigermafsen in Widerspruch stand.

B. Fischer und E. Biel haben sich in letzter Zeit näher mit der Zusammensetzung des Creolins beschäftigt. Ersterer glaubt infolge seiner Untersuchungen als sicher annehmen zu können, dafs die Fabrikation des Creolins in der Weise erfolgt, dafs aus gewissen, bei der Destillation von Steinkohlen (dafs dazu nur eine ganz bestimmte Sorte englischer Kohle brauchbar sei, ist eine Erfindung der Hamburger Firma) resultierenden Fraktionen die niedrig siedenden Phenole (Carbolsäure) sorgfältigst abgeschieden werden, während der Rückstand nach stattgefundener Klärung als Creolin in den Handel gebracht wird. Falls diese Rückstände zu einem ihrem wahren Werte entsprechenden Preise abgegeben würden, seien sie als Desinfektionsmittel gewifs beachtenswert.

In Übereinstimmung damit erklärt J. Biel das Creolin für ein Nebenprodukt der Carbolsäurefabrikation, welches durch Überführen der für sich in Wasser unlöslichen höheren Homologen der Carbolsäure in Natronverbindungen zum gröfsten Teil in Wasser löslich gemacht ist; es enthält etwa 20 bis 40 Proz. für Desinfektionszwecke wertlose aromatische Kohlenwasserstoffe vom Siedepunkt 210 bis 300°, aufserdem noch Leucolin und andere Pyridinbasen, Naphthalin und Anthracen. *(Pharm. Zeitung und Chemiker-Zeitung.)*

Jodtrichlorid (Jodum trichloratum, Chlorjod), welches in neuerer Zeit als Desinfiziens und Antisepticum empfohlen wird, wird, wie B. Fischer mitteilt, dargestellt, indem man über mäfsig erwärmtes Jod einen Überschuss von trockenem Chlorgas leitet. Am besten verfährt man so, dafs man mittels weiter Röhren einen kräftigen Chlorstrom durch eine dreihalsige Flasche leitet, in welche aus einer in den mittleren Hals eingefügten kleinen Retorte Jod hineinsublimiert wird. Man erhält das Jodtrichlorid

$$J_2 + 3\,Cl_2 = 2\,JCl_3$$

in orangegelben zähen Krystallen, welche, wenn sie etwas Jodmonochlorid enthalten, ein wenig dunkler gefärbt sind. Es riecht durchdringend stechend, etwa wie Brom, und schmilzt beim Erhitzen auf 25° C unter Abgabe von Chlor. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich, die konzentrierte Lösung ist sattgelb, stark sauer und riecht schwächer als das trockene Präparat. Der, wie erwähnt, äufsert stechende, zu Thränen und Husten reizende Geruch erschwert das Hantieren mit dem pulverförmigen Präparat sehr, es empfiehlt sich deshalb das Vorrätighalten einer konzentrierten wässrigen Lösung, die nach Bedarf verdünnt wird.

Als Prüfung auf Identität und Reinheit wäre anzuführen, dafs die wässrige Lösung (1 : 20), mit Chloroform geschüttelt, letzteres nicht sofort violett färben darf; diese Färbung tritt aber sogleich ein, wenn man der Flüssigkeit einige Tropfen Zinnchlorür zufügt.

Eine wässrige Lösung des Jodtrichlorids kann man ex tempore darstellen, indem man 5,5 g Jod in 22 g Wasser fein verteilt und unter guter Kühlung einen Chlorstrom einleitet, bis nichts mehr absorbiert wird; die Lösung enthält dann ziemlich genau 10 g Jodtrichlorid. *(Pharm. Zeitung 32, p. 692.)*

Extractum Trifolii. Ein Bitterklee-Extrakt, welches auch bei längerer Aufbewahrung klar löslich in Wasser bleibt und nicht, wie das nach der (auch von der Pharmakopöe-Kommission beibehaltenen) Vorschrift der Pharmakopöe bereitete, im günstigsten Falle nur anfänglich klar löslich ist, erhält man nach einer Notiz in der „Pharmac. Zeitung" nach folgender Vorschrift: 100 Teile Bitterklee werden mit 400 Teilen destillierten Wassers 24 Stunden maceriert und dann stark ausgepreſst; die Preſsrückstände behandelt man in derselben Weise mit 300 Teilen destillierten Wassers. Die Flüssigkeiten werden sofort nach dem Abpressen einmal aufgekocht und dann in Porzellanschalen ohne Verzug bis auf 35 Teile eingedampft. Diese stellt man 8 bis 14 Tage an einem kühlen Orte bei Seite, löst darauf das Extrakt in 100 Teilen kalten destillierten Wassers auf, stellt wiederum 1 bis 2 Tage an einem kühlen Orte zum Absetzen bei Seite und filtriert. Das Filtrat wird ohne Verzug in Porzellanschalen bis zur Konsistenz eines dicken Extrakts eingedampft. — Die Ausbeute beträgt ungefähr 30 Proz. *(Pharm. Zeitung 32, p. 719.)*

Zur Prüfung von Manna bemerkt C. Daudt, daſs die meisten der im Handel vorkommenden Sorten die Forderung der Pharmakopöe (auch der Pharmakopöe-Kommission), wonach 5 Teile Manna, mit 100 Teilen Weingeist gekocht, unter Zurücklassung eines festen, nicht schmierigen Rückstandes, eine Lackmus nicht verändernde Flüssigkeit geben sollen, nicht erfüllen. Manna cannulata liefert zwar stets einen festen Rückstand, die weingeistige Lösung ist aber fast immer sauer; von Manna communis hat Verfasser noch keine Sorte angetroffen, die einen festen Rückstand geliefert hätte, auch reagierte die Lösung in den meisten Fällen sauer. *(Pharm. Zeitung 32, p. 693.)*

Der Nachweis von Salpetersäure im Brunnenwasser mittels Zink, Schwefelsäure und Jodkaliumstärkekleister ist, wie O. Binder gefunden hat, unsicher und nicht sehr empfindlich, wenn die Prüfung in der üblichen Weise ausgeführt wird. Derselbe empfiehlt, folgendermaſsen zu verfahren:

Zu etwa 30 ccm Wasser wird eine sehr geringe Menge Zinkstaub, die man mit einer Stahlfederspitze dem Vorratsglase entnimmt, gegeben und gut umgeschüttelt. Hierdurch bleibt oft ein Teil des Zinkstaubes suspendiert. Nun fügt man einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu und schüttelt wieder. Setzt man nun Jodkaliumstärkekleister zu, so tritt die Reaktion sofort oder, bei einem sehr geringen Gehalt an Nitraten, doch nach einiger Zeit ein. Bei einem Gehalt von 20 mg N_2O_5 im Liter trat die Reaktion sogleich ein, bei 2 mg im Liter nach 8 Minuten starke Reaktion. Destilliertes Wasser zeigte erst nach 12 Minuten eine Spur von Blaufärbung. *(Zeit. f. anal. Chemie, 26, p. 605.)*

Zum spektroskopischen Nachweis minimaler Blutmengen im Harn wurde von Posner und Lewin empfohlen, den Blutfarbstoff in reduzirtes Hämatin überzuführen, dessen charakteristischer Absorptionsstreif $\alpha = \lambda\, 564 - 547$ an Intensität alle übrigen in Blutspektren auftretenden Absorptionsstreifen übertrifft. Dieses von Stockes entdeckte, überaus empfindliche und charakteristische Absorptionsspektrum des reduzierten Hämatins diente auch C. H. Wolff zum sicheren Erkennen sehr kleiner Mengen von Blut im Harn; er empfiehlt, folgendermaſsen zu verfahren:

Ein bestimmtes Volumen des zu prüfenden Harns (30 bis 60 ccm) wird in einem genügend weiten und grossen Reagensglase mit $^1/_{10}$ Volumen (3 bis 6 ccm) 3 proz. essigsaurer Zinklösung versetzt und darauf am besten im Wasserbade so lange erwärmt, bis der anfänglich sehr fein vertheilte Niederschlag zusammenballt und infolgedessen sich schon innerhalb 10 bis 15 Minuten so rasch absetzt, daſs der gröſste Teil der über-

stehenden Flüssigkeit klar abgegossen werden kann. Der auf einem kleinen Filter gesammelte und ausgewaschene Niederschlag wird, nachdem der Trichter auf ein kleines Reagensglas von circa 12 mm Weite und 10 cm Länge gestellt ist, mit einigen Kubikcentimetern Salmiakgeist übergossen, in welchem sich der Niederschlag, indem man ihn mit einer kleinen Federfahne umrührt und vom Filter loslöst, alsbald auflöst und als mehr oder weniger gefärbte klare Lösung in das Reagensglas filtriert. Das Filter wird mit einigen Kubikcentimetern Wasser nachgespült, so dafs das Gesammtfiltrat im Reagensgläschen 4 bis 5 ccm beträgt. Auf diese werden zunächst einige Kubikcentimeter Benzin geschichtet zum Schutz vor dem oxydierenden Einflufs der Luft und alsdann 2 Tropfen einer weinsäurehaltigen, schwefelsauren Eisenoxydullösung zugesetzt (Weinsteinsäure und schwefelsaures Eisenoxydul je 1 g, Wasser 10 g), welche alsbald durch ihre reduzierende Wirkung etwa vorhandenes Hämatin in reduziertes Hämatin umwandeln und so, mit einem kleinen Taschenspektroskop beobachtet, die kleinsten vorhanden gewesenen Blutmengen durch das Absorptionsspektrum des reduzierten Hämatins zu erkennen gestattet.

Die zu überwindenden Schwierigkeiten liegen, ohne durch verschiedene weitere Manipulationen das ganze Verfahren zu komplizieren, in der richtigen Wahl des Lösungsmittels für Zinkoxyd-Hämatin, dem richtigen Reduktionsmittel, und, nachdem dies in dem von Stokes empfohlenen weinsauren Eisenoxydul gefunden, die Reduktion bei Abschluss von Luft vorzunehmen. Letzteres gelingt nun vorzüglich durch die aufgegossene Benzinschicht und hält sich die erhaltene reduzierte Hämatinlösung darunter, sowie deren Spektrum, tagelang unverändert und ungefärbt, während sich bekanntlich eine ammoniakalische, weinsaure Eisenoxydullösung bei Luftzutritt alsbald grün färbt. Die Verwendung von Schwefelammonium als Reduktionsmittel ist wegen der stattfindenden Bildung von Schwefelzink und dadurch bedingten Trübung von vornherein ausgeschlossen.

Um die Empfindlichkeit des Nachweises noch zu steigern, hat sich Verfasser verschieden lange Glasröhren, unten mit breitem Metallfufs und Fassung, nach Art der Polarisationsröhren, machen lassen, die, auf den Tisch des Mikroskops gestellt, eine Beobachtung der Flüssigkeit in der Längsrichtung durch das Zeifssche Mikrospektroskop gestatten.

Bei gröfserem Gehalt an Blutfarbstoff ist auch der viel schwächere β Hämatinstreifen λ 5300 bis 5150 zu erkennen. *(Pharm. Centralh. 28, p. 637.)*

Tinctura Jodi bereitet man nach C. Daudt am bequemsten, indem man 1 Teil Jod in 9,20 Teilen absoluten Weingeistes auflöst und nachher 0,80 Teile Wasser zusetzt. Auf diese Art kann man in kürzester Zeit jede beliebige Menge Tinktur darstellen, während nach Vorschrift der Pharmakopöe die Lösung des Jods in 10 Teilen gewöhnlichen Weingeistes nur langsam vor sich geht. *(Pharm. Zeitung 32, p. 694.)*

Die Wertbestimmung der Sublimatverbandstoffe nach dem von Beckurts angegebenen Verfahren (vergl. 1. Januarheft des „Archivs") ist nach A. Partheil *nicht* anwendbar für die nach der Kriegs-Sanitätsordnung hergestellten Verbandstoffe. Die von letzterer vorgeschriebene Imprägnierungsflüssigkeit ist nämlich zusammengesetzt aus: Sublimat 50 g, Spiritus 5000 g, Glycerin 2500 g, Wasser 7500 g und Fuchsin 0,5 g. Dieses Quantum soll für etwa 10 kg Verbandstoff ausreichen. Es erhellt, dafs die mit dieser Lösung hergestellten Verbandstoffe einen bedeutenden Gehalt an Glycerin besitzen müssen. Das Glycerin geht in den nach Beckurts mit Chlornatrium und warmem Wasser hergestellten Auszug über, und da Glycerin nicht indifferent gegen Kaliumpermanganat ist, wird beim Titrieren mehr Chamäleonlösung verbraucht, als wenn eine von Glycerin freie Lösung mit gleichem Sublimatgehalt angewendet wird.

Es wird also der Sublimatgehalt zu niedrig gefunden. Aufserdem gibt der Verbandstoff so viel Fuchsin an warmes Wasser ab, dafs schon allein dadurch das Erkennen der Endreaktion sehr erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht wird.

Für die stark gefärbten Imprägnierungsflüssigkeiten ist aus demselben Grunde ein Titrieren nach Mohrs Methode unthunlich; auch die Liebigsche Methode (Fällen mit phosphorsaurem Natron und Titrieren mit Kochsalzlösung) gibt in den stark gefärbten etc. Lösungen keine guten Resultate. Verfasser ist schliefslich zur Fällung mit Schwefelwasserstoff, Behandeln mit Chlor und abermaligem Fällen mit phosphoriger Säure zurückgekehrt und empfiehlt, behufs einer quantitativen Bestimmung folgendermafsen zu verfahren:

Eine gewogene Menge des Verbandstoffes extrahiere man auf dem Verdrängungswege mit warmem, kochsalzhaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Quecksilberreaktion, fälle den Auszug mit Schwefelwasserstoff und überlasse bis zum anderen Tage der Ruhe. Den Niederschlag bringe man sodann auf ein Filter, wasche aus, gebe Niederschlag samt Filter nebst ca. 60 ccm Wasser in ein Becherglas und leite Chlor ein, bis alles Schwefelquecksilber gelöst und das Filter gröfstenteils zerstört ist. Dann filtriere man, befreie vom überschüssigen Chlor und fälle das Quecksilber mittels phosphoriger Säure als Quecksilberchlorür. Man lasse 24 Stunden absetzen, bringe den Niederschlag auf ein gewogenes Filter, wasche aus, trockne bei 100°, lasse im Exsiccator erkalten und wäge.

Handelt es sich nur um schnelle Konstatierung der Brauchbarkeit eines Sublimatverbandstoffes, so möchte es wohl genügen, ein ca. 5 g schweres Stück desselben mit ca. 100 ccm kochsalzhaltigen warmen Wassers zu extrahieren und den filtrierten Auszug mit Schwefelwasserstoffwasser zu versetzen. Tritt eine deutliche Braunfärbung ein, so kann man wohl annehmen, dafs noch so viel Sublimat vorhanden ist, um die antiseptische Wirksamkeit des Stoffes zu garantieren. *(Pharm. Centralh. 28, p. 639.)*

Bequeme Methode zur Entwickelung reinen (arsenfreien) Schwefelwasserstoffs. Im Anschlufs an das von Fresenius angegebene Verfahren (Archiv Band 225, Seite 782) zur Entwickelung reinen Schwefelwasserstoffs macht Cl. Winkler auf ein für den gleichen Zweck vorzüglich geeignetes Material, das Schwefelbaryum, aufmerksam. Man verwendet dasselbe in kompakter, gesinterter Gestalt, wie es durch Erhitzen eines Gemenges von Schwerspath und Kohle unter Zugabe eines schmelzbaren, in Wasser löslichen Salzes, z.B. Kochsalz, leicht erhalten werden kann.

Zur Herstellung werden 100 Teile fein gemahlenen Schwerspaths, 25 Teile Steinkohlenpulver und 20 Teile Kochsalz gut gemischt, das Gemenge wird mit etwas Wasser zu einer schwach feuchten, sich in der Hand aber etwas ballenden Masse angemacht und diese in Thontiegel von beispielsweise 25 cm Höhe und 10 cm Weite eingerammt. Nach dem Trocknen in gelinder Wärme gibt man etwas grobe Steinkohle obenauf, versieht den Tiegel mit Deckel, verstreicht die Fugen bis auf eine kleine Öffnung mit Chamotte und Thon und erhitzt nun mehrere Stunden lang bis zum beginnenden Weifsglühen, worauf man die Hitze zurückgehen läfst, den Tiegel aus dem Ofen nimmt und nun rasch erkalten läfst.

Beim Umstürzen des Tiegels erhält man das Schwefelbaryum in Gestalt eines steinharten, gesinterten Kegels; derselbe läfst sich durch kräftige Hammerschläge zu festen, dichten Stücken zerschlagen, welche im Kippschen Apparate in Berührung mit verdünnter Salzsäure überaus leicht und gleichmäfsig Schwefelwasserstoff entwickeln, wobei sie völlig in Lösung übergehen und höchstens einen geringen kohligen Rückstand

hinterlassen. — Das Schwefelbaryum mufs an einem mäfsig warmen, trockenen Orte und gut verschlossen aufbewahrt werden. *(Zeit. f. anal. Chemie, 27, p. 25.)*

Bereitung von Milchgelée. Bei der Milchdiät ist der Arzt häufig in Verlegenheit, dieses unentbehrliche Nahrungsmittel in eine Form überzuführen, die es dem Patienten annehmbar macht. Prof. Liebreich gibt die Vorschrift zu einer Milchgelée, die sich als sehr zweckmäfsig bewährt hat und die in jedem Haushalt ausgeführt werden kann.

Es wird 1 Liter Milch mit 1 Pfund Zucker gut durchgekocht und ca. 5 bis 10 Minuten im Kochen erhalten. Man kühlt dann stark ab und fügt unter langsamem Umrühren eine Auflösung von 30 g Gelatine in einer Tasse Wasser hinzu, ferner den Saft von 4 Citronen und 3 Weinglas voll guten Weifsweines. (Die Citronenschale kann auch mit Zucker abgerieben und letzterer dann hinzugegeben werden.) Man füllt dann in Gläser, die kalt gehalten werden müssen.

Verfasser bemerkt ausdrücklich, dafs das Rezept in der Weise gegeben ist, wie es für die Küche brauchbar ist, denn der Saft von 4 Citronen wird sich auch durch 3 ersetzen lassen, wenn die Citronen grofs sind. Aufserdem sieht man leicht ein, dafs man statt des Weifsweins auch Cognac oder andere Alkoholika benutzen kann. Wesentlich für das Gelingen ist, dafs die Zuthaten zur Milch erst dann gemacht werden, wenn eine starke Abkühlung derselben stattgefunden hat, weil sonst unfehlbar Gerinnung eintritt. *(Therap. Monatsh. durch Pharm. Centralh.)* *G. H.*

Vom Auslande.

Die Bestimmung des freien Sauerstoffs im Wasser, dessen gute Qualität als Trinkwasser teilweise von einem Gehalte an diesem Gase bedingt ist, wird nach Latieu zweckmäfsig in der Art ausgeführt, dafs man eine nicht zu kleine Menge, etwa 200 ccm, des betreffenden Wassers in einer mit durchbohrtem Stöpsel geschlossenen enghalsigen Kochflasche mit einer bestimmten Menge Natriumhydrat und Ferro-Ammoniumsulfatlösung zusammenbringt, den entstandenen Niederschlag durch Zusatz eines bestimmten Volumens verdünnter Schwefelsäure wieder zum Verschwinden bringt und nun mit einer gegen eine Oxalsäurelösung von bestimmtem Gehalt eingestellten Lösung von Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rötung titriert. Aus dem Minderverbrauch an Permanganat gegenüber der für das zugesetzte Ferro-Ammoniumsulfat berechneten Menge ergibt sich die ohne Dazwischenkunft von Permanganat schon vorher oxydierte Eisenmenge und hieraus die Menge des im Wasser vorhanden gewesenen freien Sauerstoffs, auf dessen Rechnung allein jene vorläufige Oxydation geschrieben werdeu kann. Alles Weitere ist Sache der stöchiometrischen Berechnuug. *(Journ. de Pharm. d'Anvers, 1887, Decembre, p. 570.)*

Die Löslichkeit des Gipses in Ammoniaksalzlösungen, welche allerdings manche Eigentümlichkeiten darbietet, ist von Cohn einer besonderen Studie für wert erachtet worden. Der Gips löst sich in allen Ammoniaksalzen leichter als in reinem Wasser. Am gröfsten ist diese Löslichkeit gegenüber der Lösung von Ammoniumacetat, während sie bei dem Nitrat und Hydrochlorat geringer erscheint. In den Lösungen der beiden letzteren Ammoniumsalze steigt die Löslichkeit des Gipses mit deren zunehmender Konzentration, während sie umgekehrt in der Lösung von Ammoniumsulfat mit steigender Konzentration abnimmt, was wahrscheinlich mit stattfindenden Wechselzersetzungen und Doppelsalzbildungen

zusammenhängt. *(Soc. chim. de Par. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 31.)*

Einen neuen Heber, welcher nicht durch Saugen, sondern durch Blasen gefüllt wird, hat Radiguet konstruiert. Die Eigentümlichkeit seiner Einrichtung besteht darin, dafs in dem weiteren, zum Eintauchen in die abzuleerende Flüssigkeit bestimmten Schenkel sich der nach aufsen führende engere, oben seitlich abgebogene, auf und ab führen läfst. Ferner ist die den ersten Schenkel umgebende weitere Glasröhre an ihrem unteren Ende plötzlich stark verjüngt und oben mit einem etwas seitwärts gekrümmten Ansatzstück zum Blasen versehen. Wird nun das Ganze in ein Gefäfs mit Flüssigkeit getaucht, so füllen sich zunächst beide Röhren bis zur Oberflächenhöhe von unten her. Bläst man jetzt mit dem Munde oder mit einem Gummiball rasch und stark in die obere Öffnung der weiten Mantelröhre Luft ein, so kann die Flüssigkeit nicht schnell genug durch die Verjüngung in das Gefäfs zurücktreten, sie steigt daher in dem inneren engeren Heberrohr bis über die Scheitelhöhe und beginnt nach aufsen abzulaufen, so dafs nun auch beim Aufhören des Einblasens das System in Thätigkeit bleibt. Man hat es dann ganz in der Hand, durch Einstellen des engen eigentlichen Heberrohrs im Mantelrohr auf eine beliebige Höhe die Flüssigkeit ganz oder nur teilweise ablaufen zu lassen. Besonders beim Entleeren der Säurefüllungen galvanischer Elemente soll der Apparat gute Dienste thun. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVI, p. 543.)*

Das β-Naphthol als antiseptisches Arzneimittel besitzt nach Bouchard eine Reihe von Vorzügen. Zwar bedarf es zur Lösung 5000 Teile reinen Wassers, oder 3000 Teile eines solchen mit 1 Proz. Weingeistgehalt, während bei 5 Proz. Weingeistgehalt 1000 Teile und von einem 20proz. Weingeist 500 Teile erforderlich sind. Versuche mit Kulturen von 11 verschiedenen Mikroben lehrten, dafs bei einem Zusatz von 1 Teil Naphthol zu 3000 Teilen Nährsubstanz die Entwickelung der Mikroben von Rotz, Hühnercholera und Milzbrand, sowie diejenige der Mikrokokken der Eiterung und von Pneumonie gänzlich unterdrückt und jene der Bazillen des Typhus und der Tuberkulose erheblich gehemmt wird. Mit gepulvertem Naphthol geschüttelter und filtrierter Harn gerät, der Luft ausgesetzt, nicht mehr in faulige Gärung. Vor dem 16mal so stark antiseptisch wirkenden Quecksilberjodid hat das Naphthol den Vorteil sehr geringer Giftigkeit, da die tötliche Gabe für einen Erwachsenen nahezu 250 g beträgt, während schon 2,5 g als Tagesgabe zur Antisepsis des Darmes vollständig genügen. Die Vergleichung mit anderen antiseptischen Mitteln ergibt folgende Werte, auf je 1 Kilo aseptisch zu machende Substanz bezw. Körpergewicht berechnet:

	Antiseptische Dosis	Tötliche Einzelgabe
Jodoform . . .	1,27	0,50
Jodol	2,75	2,17
Naphthalin . . .	1,51	3,40
β-Naphthol . .	0,40	3,80

(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 540.)

Mikroorganismen in Aqua Florum Aurantii sind an und für sich nichts ungewöhnliches. Man beoachtet ja nur zu häufig, wie in den meisten anderen destillierten aromatischen Wässern, so auch in dem Orangeblütenwasser, jene als Hygrocrocis bezeichneten, dem Aufenthalt im Wasser angepafsten Formen niederer Pilze, deren speziell in den aromatischen Wässern vorkommende Art Barnouvin Hygrocrocis Hydrolatorum taufen möchte. Derselbe hat aber aufserdem vor nicht langer

Zeit in einer Aqua Naphae einen orangegelben Bodensatz gefunden und die Granulation desselben bei einer 500fachen linearen Vergröfserung mikroskopisch untersucht, wobei sich jene in noch sehr kleine, gelbe, mehr oder minder kugelige, bewegungslose Zellen auflösten, von denen nur wenige frei waren, während die Mehrzahl zu schleimigen Massen vereinigt erschien. Es handelte sich hiermit um eine echte chromogene Bakterie, welche nach ihren sämtlichen Merkmalen dem Micrococcus luteus entsprach, dessen Vorkommen in aromatischen Wässern sonst noch kaum wahrgenommen wurde. *(Rep. de Pharm. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 23.)*

Pommade épispastique ist eine Art von Unguentum Mezerei der französischen Pharmakopöe und es mag als Hinweis für die aufserordentliche Wichtigkeit, welche die französische Pharmacie der richtigen Beschaffenheit derartiger galenischer Präparate beilegt, die Thatsche erwähnt sein, dafs Labiche eine ziemlich umfangreiche Abhandlung in dem angesehensten französischen Fachblatt über die beste Bereitungsweise dieser Salbe und über den Nachweis von unzulässigen Zusätzen darin veröffentlicht hat. In letzterer Beziehung sind Kanthariden, sowie als Färbemittel Gemmae Populi berücksichtigt. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 483.)*

Die Wirkung von Chloralhydrat und Jodoform auf Quecksilbersalze ist von Cotton studiert worden. Derselbe fand, dafs Chloralhydrat bei höherer Temperatur das Mercuriacetat zu Mercuroacetat reduziert unter gleichzeitiger Entwickelung von Kohlensäure. Letztere entsteht auch bei Einwirkung von Chloralhydrat auf Mercurinitrat neben Calomel. Jodoform wirkt auf Mercuriacetat genau wie Chloralhydrat, vermag aber Mercurinitrat nicht zu reduzieren, sondern nur die Bildung von Quecksilberjodid zu veranlassen. Chloroform und Bromoform reagieren auf keines der genannten Quecksilbersalze. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 481.)*

Eine schädliche Wirkung des Nickels auf den Organismus wird bekanntlich von der einen Seite behauptet, von der anderen bestritten. Dem entsprechend sind in einzelnen Ländern vernickelte oder ganz aus Nickel bestehende Gefäfse zum Gebrauch als Koch-, Speise- und Aufbewahrungsgeschirre für Nahrungsmittel nicht zugelassen. Für Frankreich hat diese Frage ein bedeutendes Interesse gewonnen, seit man in dem ihm gehörenden Neukaledonien reiche Nickelgruben gefunden hat, da der Wert dieses Fundes ganz von dem Grade der allgemeinen Verwendbarkeit des Nickelmetalls abhängt. Deshalb hat Riche seit einem halben Jahre an Meerschweinchen und Hunden umfassende Versuche angestellt und gefunden, dafs monatelang täglich pro Kilo Körpergewicht ohne jeden Nachteil 0,05 g Nickelsulfat gegeben werden können, während eine doppelte Menge nur geringe Störung des Appetits, eine dreifache dagegen Diarrhöen und Erbrechen hervorruft, welche Erscheinungen sofort wieder verschwinden, ohne irgendwelche pathologisch-anatomische Veränderungen bewirkt zu haben, sobald man zu der ursprünglichen kleinsten Gabe zurückkehrt. Hiernach wäre Nickel nicht schädlicher als das Eisen. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVII, p. 1.)*

Eine besondere Art Erdwachs, aus Stoboda in Galizien stammend, haben Dollfus und Meunier untersucht. Dasselbe ist goldgelb, von faserigem Gefüge, von 0,60 spez. Gewicht und schmilzt bei 90°. Das damit gekochte Wasser erwies sich völlig chlorfrei. In Äther wird dieses Erdwachs erst farblos, um sich dann aufzulösen. Auf einer Glasplatte tropfenweis verdunstet, gibt diese Lösung farblose, das Licht stark drehende Nadeln. Dieses Erdwachs ist in Schwefelkohlenstoff sehr

leicht und auch in kochendem Weingeist ziemlich reichlich löslich. Bringt man zu letzterer Lösung etwas Wasser, so findet eine reichliche Entwickelung sehr kleiner Glasblasen statt. Das Erdwachs läfst sich ohne Rückstand destillieren und verbrennt mit hellleuchtender Flamme. Es kommt an seinem Fundorte vor in 500 m mächtigen, Petroleum führenden Schichten, welche weder Wasser noch Fossilien enthalten, und findet sich hier in sog. totem Boden über dem Petroleum. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 36.)*

Semen Strophanthi, angeblich von echtem Strophantus hispidus abstammend, hat Catillon mit verschiedenen Extraktionsmitteln behandelt, und den ersteren auf diesem Wege mit Äther 32 Proz. einer fetten Substanz entziehen können, welche bei gewöhnlicher Temperatur als grünes Öl erscheint, woraus sich nach einiger Zeit ein etwas festerer, in Weingeist löslicher Fettkörper absetzt. Die entfetteten Samen geben an 20 proz. Weingeist 10, an 60 proz. 9, an 75 proz. 15 Teile feste Stoffe ab, während 94 proz. Alkohol ihnen beinahe nichts, Wasser kaum 6 Proz. Extraktivstoff entzieht. Von einer im Verhältnis von 1 : 20 mit 75 proz. Weingeist bereiteten Tinktur entsprechen 40 Tropfen 1 g Semen oder 0,01 g weichen oder 0,0075 g trockenen Extrakts, eine Rechnung, welche, nebenbei bemerkt, mit obigen Angaben nicht recht stimmt. Der Geschmack der Tinktur ist so stark bitter, dafs 2 Tropfen ihn einem Trinkglase voll Wasser in ausgeprägter Weise mitteilen. Der wirksamste Bestandteil, das glycosidische Strophantin, ist in Wasser kaum löslich. Als Diureticum ist nach Bardet Digitalis dem Strophantussamen überlegen. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVI, p. 568.)*

Amylalkohol bei der Glyceringärung unter dem Einflusse des Buttersäurefermentes, Bacillus butylicus, auftretend, ist von Charles Morin beobachtet worden. Dafs bei dieser Gärung neben Glycol und Säuren sich auch Äthyl-, Propyl- und Butylalkohol bilden, war schon länger bekannt, doch ist erst jetzt durch den Genannten die gleichzeitige Entstehung von normalem Amylalkohol in der Menge von 4 Proz. der sämtlichen gebildeten Alkohole oder von 1 Proz. des vergorenen Glycerins festgestellt worden. Man erhält ihn aus demjenigen Teil des Destillates, welches bei einer den Siedepunkt des Butylalkohols übersteigenden Temperatur übergeht, und zwar bei 137 bis 138°. Bemerkenswert erscheint, dass alle bei dieser Gärung entstehenden Alkohole normale sind, so dafs es den Anschein gewinnt, als ob es sich hier um eine spez. Funktion des betreffenden Mikroorganismus handle. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 539.)*

Citronensäure und Glycerin liefern nach Clermont und Chautard bei der Destillation, abgesehen von etwas hinterbleibender Kohle und entweichenden Dämpfen von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Acroleïn und Aceton, ein flüssiges Destillat, welches sich durch wiederholte Fraktionierung in eine Reihe verschiedener Produkte trennen läfst, von denen der zwischen 220 und 275° übergehende Anteil bei fortgesetzter zehnmaliger Fraktionierung zu einer konstant bei 261 bis 263° siedenden Flüssigkeit führt. Dieselbe ist ein Gemenge von Glycerin und einem festen, farblosen, krystallisierbaren Körper, welcher beim Abkühlen der Flüssigkeit auf — 15° diese zu einer Masse erstarren läfst. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet er prachtvolle, mehrere Centimeter lange Nadeln und Säulen, welche geruchlos sind; der Körper siedet, nachdem er bei 82° geschmolzen, bei 241° und liefert bei der Analyse Zahlen, welche ihn als den Glycerinäther der Brenztraubensäure oder Pyruvin erkennen lassen. Dafs diese Verbindung, welche bisher als Destillationsprodukt von Weinsäure und Glycerin bekannt war, auch auftritt, wenn man erstere durch Citronensäure ersetzt,

hat bei der so verschiedenen Konstitution dieser beiden Säuren etwas überraschendes. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 497.)*

Verbindungen von Zucker mit Aldehyden und Ketonen hat Hugo Schiff in gröfserer Anzahl beobachtet und hergestellt. Die bequemste Bereitungsweise dieser Körper besteht in einem mäfsigen Zusatze des betreffenden Aldehyds oder Ketons zu der Lösung des Zuckers in Essigsäure, wobei sich die entsprechende Zuckerverbindung in der Regel als farblose gummiartige Masse abscheidet. Sie wird mit etwas Essigsäure gewaschen, dann mit absolutem Alkohol übergossen, worin sie hart wird, und schliefslich über Schwefelsäure getrocknet. Aus den Analysen ergibt sich, dafs es sich fast durchweg um Verbindungen gleicher Äquivalente Aldehyd oder Keton und Zucker handelt. Es wurden gefunden: 63 Proz. Glykose in deren Verbindung mit Benzaldehyd, 62 Proz. in derjenigen mit Salicylaldehyd, 54 Proz. in der mit Cuminaldehyd, 53 Proz. in der mit Rautenöl, 65 Proz. in der mit Furfurol, 78 Proz. in der mit Acetaldehyd. Ferner sind entsprechende Verbindungen hergestellt worden aus Saccharose und Önanthol, Saccharose und Furfurol, Glykose und Camphor, sowie aus Saccharose und Camphor. Die betreffenden Verbindungen von Glykose und Saccharose mit Aceton, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Anis- und Cinnamylaldehyd bilden weifse, amorphe, hygroskopische Substanzen, welche sich weder in Weingeist, noch in Äther, wohl aber in konzentrierter heifser, weniger in kalter Essigsäure auflösen. *(L'Orosi, 1887, Nov., p. 361.)*

Leucin in den Stühlen von Cholerakranken war schon früher beobachtet worden, neu dagegen ist der Röser gelungene Nachweis dieses Körpers in den Darmausleerungen bei Purpura haemorrhagica. Nachdem in der durch Verdünnung mit Wasser gewonnenen Flüssigkeit die Eiweifskörper durch Erhitzen koaguliert und nebst dem Fette mittels Filtration durch ein nasses Filter entfernt sind, wird das Filtrat mit Bleiessig und die jetzt vom Niederschlage abfiltrierte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt. Man filtriert abermals und läfst das Filtrat über Schwefelsäure verdunsten, wobei zerfliefsliche, stark nach Valeriansäure riechende krystallinische Krusten hinterbleiben, in welchen man unter dem Mikroskop die wenig gefärbten, stark lichtbrechenden Leucinkrystalle bald vereinzelt, bald zu Gruppen vereinigt findet, in denen die einzelnen Nadeln strahlenförmig von einem centralen Stern ausgehen. Sie sind unlöslich in Äther, löslich in Säuren und Alkalien und besitzen überhaupt alle Eigenschaften des Leucins. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVI, p. 530.)*

Über Peptonurie hat Sacchi eine lange Reihe gründlicher Versuche angestellt, welche manches interessante Resultat ergeben haben. So hat sich gezeigt, dafs die Annahme einer vorübergehenden Peptonurie in der Art der durch ungewöhnliche Anstrengungen und Muskelarbeit hervorgerufenen Albuminurie nicht zulässig ist. Ferner ergab sich die vollständige Unabhängigkeit der Peptonurie von der Albuminurie in dem Sinne, dafs nicht etwa aus ursprünglich im Harn befindlich gewesenem Albumin im Organismus selbst durch den Einflufs irgend welcher Fermente sich Peptone bilden, sondern man ist vielmehr berechtigt, da, wo man im frischen Harn Pepton, und wäre es auch nur in geringer Menge, findet, an ursprüngliche wirkliche Peptonurie zu glauben. *(Annali di Chim. e di Farmacol. 1887, Novembre, p. 293.)*

Die Oxydationswirkung von Kaliumpermanganat auf verschiedene organische Körper ist bekanntlich quantitativ sehr verschieden. Der eine Körper reduziert Permanganat gar nicht, der andere in Massen. Dreyfus hat nun eine vergleichende Tabelle konstruiert, in welcher die Intensität jener Wirkung für eine Reihe einzelner Körper angegeben ist. Die Gröfse

der Wirkung wurde ermittelt durch Einwirkung von einem Überschufs der mit Oxalsäure eingestellten Permanganatlösung auf die betreffenden Körper in einer bestimmten Zeiteinheit, nach deren Ablauf der noch vorhandene Permanganatrest rasch mit Indigokarmin titriert wurde. Als Mafsstab diente der Äthylalkohol und die Zeit, welche die Gewichtseinheit desselben zur vollständigen Oxydation mit Permanganat verbrauchte. Alle anderen in der nachfolgenden Zusammenstellung aufgeführten Körper werden durch Permanganat rascher oxydiert als Äthylalkohol, besitzen also eine höhere Oxydationsgeschwindigkeit, welche naturgemäfs dem Verbrauch an Permanganat in der Zeiteinheit parallel läuft und damit einen Rückschlufs auf die Oxydationsenergie gestattet. Nach den Versuchen des genannten Autors beträgt die Oxydationsgeschwindigkeit durch Kaliumpermanganat für

Äthylalkohol . .	1,00	Brenzkatechin .	5000,00
Aethylen	1,09	Pyrogallol . . .	10000,00
Terebinthin . . .	1,28	Naphthol α . . .	769,00
Benzin	1,97	„ β . . .	666,00
Toluen	5,50	Aldehyd	38,40
Naphthalin . . .	5,88	Aceton	1,75
Anthracen . . .	2,85	Anthrachinon .	1,75
Methylalkohol .	1,00	Essigsäure . . .	1,25
Amylalkohol . .	3,57	Oxalsäure . . .	1,75
Allylalkohol . .	2,70	Weinsäure . . .	5,00
Glykose	1,75	Benzoësäure . .	0,85
Laevulose	3,85	Phtalsäure . . .	5,00
Saccharose . . .	0,20	Äther	1,00
Dextrin	4,70	Anilin	9,09
Amylun	2,00	Metatoluidin . .	9,09
Phenol	786,00	Paratoluidin . .	12,50
Resorcin	2000,00	Orthotoluidin .	17,80
Hydrochinon . .	3333,00		

Bei der so aufserordentlich grofsen Verschiedenheit dieser Zahlenwerte können dieselben unter Umständen zur Identifizierung einer Substanz benutzt werden und auch Anhaltspunkte für die Reinheit einer solchen bieten. Die Struktur einer Verbindung scheint die Oxydationsgeschwindigkeit in weit höherem Grade zu beeinflussen, als die elementare Zusammensetzung, wie denn ja auch oben isomere Körper mit total verschiedenen Oxydationsgeschwindigkeiten figurieren. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 493.)* *Dr. G. V.*

C. Bücherschau.

Über die Beziehungen zwischen dem Siedepunkte und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen, welche bisher erkannt worden sind. Von Dr. Willy Marckwald. Berlin, Verlag von R. Friedländer & Sohn. 1888.

Diese kleine, A. W. Hofmann zugeeignete und von der philosophischen Fakultät der Berliner Universität preisgekrönte Schrift birgt

trotz ihres geringen, 50 Seiten kaum übersteigenden Umfanges eine Fülle von wichtigen Angaben für die theoretische Chemie, die als eine ihrer Hauptaufgaben die Untersuchung und Klarstellung der Beziehungen ansieht, welche zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente und Verbindungen bestehen. Diesen Forschungen verdanken wir unter anderem die Aufstellung des natürlichen Systems der Elemente von Mendelejeff. Verfasser stellte sich nun die Aufgabe, die bisher erkannten Beziehungen zwischen dem Siedepunkte und der Zusammensetzung der chemischen Verbindungen zusammenzufassen. Aus dem von ihm vorgeführten reichen Materiale kommt M. zu verschiedenen Schlufsfolgerungen, die hier kurz skizzirt werden mögen. Um eine Flüssigkeit zum Sieden zu bringen, müssen der äufsere Druck — atmosphärische Druck —, der auf ihr lastet, überwunden werden und ihre sogenannten Kohäsionskräfte.

Welcher Art diese Kräfte sind, ist nicht hinreichend festgestellt; jedoch kann es kaum zweifelhaft sein, dafs die Anziehung der Moleküle untereinander nach dem Newtonschen Gravitationsgesetz hier eine wesentliche Rolle spielt und dafs diese unter anderem überwunden werden mufs, um eine Flüssigkeit aus dem flüssigen Zustande in den gasförmigen überzuführen. Es hängt demnach die Gröfse der Kohäsionskräfte und also auch die Höhe der Siedetemperatur wesentlich von der Gröfse der Molekulargewichte — und dies findet eine Bestätigung in dem bekannten Verhalten der homologen Reihen — und der Entfernung der Moleküle von einander ab. Für letzteres spricht eine Beobachtung Naumanns betreffs der Abnahme der Siedepunkte metamerer Körper beim Übergange des Moleküls aus der langen, sogenannten Stangenform in die Kugelform. Naumann behauptet, dafs die stangenförmigen Moleküle sich einander mehr nähern könnten, als die kugelförmigen, daher mit gröfserer Kraft an einander gebunden wären. Man könnte hier allerdings den Einwand erheben, dafs unsere Methode, die Strukturformeln zu schreiben, willkürlich sei, jedoch machen die Theorien von A. Hoffs es ziemlich wahrscheinlich, dafs in der Tat die normalen Verbindungen stangenförmig, die metameren mehr kugelförmig gebaut sind. — Beim Übergange der gesättigten Verbindungen in die ungesättigten durch Austritt von Wasserstoffatomen aus den Molekülen findet im allgemeinen ein Steigen des Siedepunktes statt. Auch diese Erscheinung findet in obigem Axiom ihre Erklärung. Es wird nämlich in diesem Falle das Molekulargewicht relativ nur sehr wenig, das spezifische Volumen aber nicht unbedeutend vermindert, das heifst, bei fast gleichem Molekulargewicht wird die Entfernung der Moleküle geringer und demnach ihre gegenseitige Bindung fester, der Siedepunkt mufs also steigen.

Diese und andere interessante Schlufsfolgerungen zieht der Verfasser aus seiner Arbeit auf einem Gebiete, wo der zu lösenden Probleme noch unendlich viele sind.

Geseke. *Dr. Carl Jehn.*

Handbuch der Kali-Industrie. Die Bildung der Salzlager von Stafsfurt und Umgegend, sowie von Kalusz mit Beschreibung dieser Salzlager. Die technische Gewinnung der Kalisalze aus den natürlich vorkommenden Salzen mit ihren Nebenzweigen und Anwendung der Kalisalze in der Landwirthschaft. Von Dr. Emil Pfeiffer, Fabrikdirektor a. D. in Jena. Mit 1 Karte, 2 lithographischen Tafeln und 127 Holzschnitten. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn. 1887.

Pfeiffers Handbuch der Kali-Industrie bildet zugleich eine Abteilung von Bolley-Birnbaums umfassendem Handbuche der

chemischen Technologie und schliefst sich in seiner Ausführung dem von der Kritik als mustergiltig anerkannten Werke von G. Lunge über die Soda-Industrie an.

Das Werk bietet eine Fülle der interessantesten Mitteilungen, es liegt aber im allgemeinen der Pharmacie etwas zu fern, um an dieser Stelle die ihm gebührende ausführliche Besprechung finden zu können. Es sei deshalb nur das eine oder andere des Inhaltes kurz erwähnt. Neben einer Erklärung der Entstehung der natürlichen Salzlager, speziell der von Stafsfurt und Kalusz, gibt es eine Beschreibung der letzteren, sowie sämtlicher in diesen Lagern enthaltenen Salze. Unter Stafsfurt werden z. B. besprochen: Anhydrit, Steinsalz, Kieserit, Polyhalit, Krugit, Carnallit, Tachhydrit, Boracit und Stafsfurtit, Hydroboracit, Pinnoit, Kainit, Schönit, Astrakanit, Simonyit, Reichardtit, Glauberit, Sylvin und Bischofit.

Dann folgt der Hauptteil des Buches, nämlich eine durchaus eingehende, durch eine grosse Anzahl von gut ausgeführten Illustrationen erläuterte und mit äufserst zahlreichen Tabellen und statistischen Angaben versehene Darstellung, auf welche Weise die natürlich vorkommenden Salze im Grofsbetriebe auf chemische Fabrikate verarbeitet werden. Unter diesen Kapiteln finden sich manche auch vom spezifisch pharmaceutischen Standpunkte aus hochinteressante, so das über die Gewinnung der Pottasche nach dem Leblanc-Verfahren, über die Gewinnung des Glaubersalzes durch Kälte u. a. m. Den Schluss des nahezu 500 Seiten starken Werkes bildet eine eingehende Besprechung der Darstellung der kalihaltigen Düngemittel und ihrer korrekten Verwendung im landwirtschaftlichen Betriebe.

Geseke. *Dr. Carl Jehn.*

Lehrbuch der organischen Chemie von Emil Erlenmeyer. Siebente Lieferung. Redigiert von Dr. Otto Hecht, Professor am Realgymnasium zu Würzburg. Leipzig und Heidelberg, C. F. Wintersche Verlagshandlung. 1887.

Von Erlenmeyers schon oft besprochener organischer Chemie liegt jetzt die siebente Lieferung vor, welche zugleich die dritte des zweiten Bandes ist. Es sei kurz erwähnt, dass dieselbe in gewohnter exakter Ausführung die Verbindungen der Gruppen Pentan C_5H_{12} behandelt, und zwar die Amyl-($C_5H_{11}^{I}$-), Penten-($C_5H_{10}^{II}$-), Pentenyl-($C_5H_9^{III}$-), Pentin-($C_5H_8^{IV}$-), Pentinyl-($C_5H_7^{V}$-) und Penton-($C_5H_6^{VI}$-) Reihen.

Geseke. *Dr. Carl Jehn.*

Naturwissenschaftlich-technische Umschau. Illustrierte populäre Halbmonatsschrift über die Fortschritte auf den Gebieten der angewandten Naturwissenschaft und technischen Praxis. Für Gebildete aller Stände herausgegeben von A. Rohrbach, Oberingenieur in Berlin. IV. Jahrgang, 1. Heft. Jena, Fr. Maukes Verlag. 1888. Preis pro Quartal 3 Mark.

Die schon früher im „Archiv“ besprochene Umschau enthält im vorliegenden Hefte neben 6 gröfseren Abhandlungen, von denen besonders die über einen „Schmelzofen mit Dampfstrahl der Eisengiefserei F. A. Herbertz“ in Köln und eine andere über den „Panamakanal in seinen jetzigen Verhältnissen“ erwähnt werden mögen, eine grofse Anzahl „kleiner Mitteilungen“, unter denen sich auch manches interessante findet.

Geseke. *Dr. Carl Jehn.*

Kurze Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. Namentlich zum Gebrauche für Mediziner und Pharmaceuten bearbeitet von Dr. Carl Arnold, Docent für Chemie und Vorstand des chemischen Instituts an der königlichen tierärztlichen Hochschule zu Hannover. Zweite Auflage. Mit zwölf Tabellen. Hannover, Verlag von Carl Meyer. 1887. Preis 2,40 Mark.

Als ich vor etwa 5 Jahren Gelegenheit hatte, die erste Auflage dieses Werkchens, welches damals die Bezeichnung: „besonders zum Gebrauche für Studierende der Medizin und Tiermedizin" trug, im „Archiv" eingehender zu besprechen, sprach ich die Überzeugung aus, dafs dasselbe auch sehr gut den Zwecken der jungen Pharmaceuten dienen würde. Der Verfasser, ein Fachgenosse, trägt dieser Auffassung nunmehr in der Titelangabe Rechnung. Dem Inhalte der ersten Auflage, welcher in dieser zweiten ziemlich unverändert beibehalten worden ist, hat Arnold eine fünfte Abtheilung: „Medizinisch-chemische Analyse" hinzugefügt. In dieser ist kurz und sachgemäfs, alles Notwendige heranziehend, allen überflüssigen Ballast vermeidend, die qualitative Analyse des Harns, des Blutes, der Galle und Gallenkonkremente, des Mageninhaltes, der Faeces, pathologischer Flüssigkeiten, der Milch und des Trinkwassers ausgeführt.

Durch Hinzufügung dieser Abteilung hat die Anleitung nicht unbedeutend an Wert gewonnen und sei deshalb bestens empfohlen.

Geseke. *Dr. Carl Jehn.*

Chemisch - technisches Repertorium. Übersichtlich geordnete Mitteilungen der neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. Herausgegeben von Dr. Emil Jacobsen. 1886. Zweites Halbjahr, zweite Hälfte. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. Berlin, 1888, R. Gärtners Verlagsbuchhandlung.

Das vorliegende Heft, der Schlufs des Jahrganges 1886, bietet vortreffliche übersichtliche Berichte über Nahrungs- und Genufsmittel, Papier, Photographie, Desinfektion, gewerbliche Gesundheitspflege, Chemikalien, chemische Analyse, Apparate der verschiedensten Art, über Elektrotechnik, Wärmetechnik u. s. w. In einem Anhange werden die Geheimmittel und Verfälschungen aufgeführt, dann die neuen Erscheinungen der Litteratur besprochen; den Schlufs macht ein sehr gut ausgearbeitetes Sachregister.

Das Repertorium erfreut sich grofser Beliebtheit und kann immer von neuem als zuverlässiges Nachschlagebuch empfohlen werden; wenn es dem Herausgeber gelänge, die Publikation noch mehr zu beschleunigen, würde kaum etwas zu wünschen übrig bleiben. *G. H.*

Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmakognosie, Pharmacie und Toxikologie, herausgegeben von Prof. Dr. H. Beckurts, 21. Jahrgang, 1886.

Seit kurzem ist der 21. Jahrgang: 1886, obigen Jahresberichts in Gestalt eines stattlichen Bandes von mehr als 600 Seiten in die Hände der Abonnenten gelangt. Auch dieser Band liefert einen neuen Beweis von dem Fleifs und der Sorgfalt, mit der der Herr Herausgeber seit Jahren bestrebt ist, den zahlreichen Errungenschaften, welche die Gebiete der Pharmakognosie, Pharmacie und Toxikologie in dem Jahre 1886 zu verzeichnen haben, zu sichten und zweckentsprechend zusammenzustellen. Im Übrigen sei auf die früheren Referate in dieser Zeitschrift verwiesen.

Marburg. *E. Schmidt.*

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstrasse 32.

1888. Februar.[2]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XV. Jahrgang, Bd. 226, Hft. 4. (3. Reihe, Bd. 26, Hft. 4.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins.

Herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin.

Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

Inhalt:

A. Originalmitteilungen.

Seite

Ernst Schmidt, Über das Eisensaccharat 137

E. Reichardt, Zusammensetzung und Veränderung des Mastixharzes 154

Alb. Schmidt, Das Laboratorium des Goldmachers Kohlemann zu Bayreuth 163

O. Kleinstück, Bestimmung des spez. Gewichts fester Körper in größeren Mengen 166

B. Monatsbericht.

Seite

W. Autenrieth, Gemischte Säureanhydride 175

C. Liebermann, Prüfung von Benzol auf Thiophen . . 175

B. Franke, Beiträge zur Chemie des Mangans 175

R. Schneider, Über das Verhalten des Dreifach-Schwefelarsens 176

A. C. Geitel, Borneotalg 177

B. Brauner u. F. Tomicek, Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure . 177

Jacquemin, Der Nachweis von Urethan im Harn 178

Charrin, Schutzimpfungen . . 178

Langlebert, Die therapeutische Verwendbarkeit des Stockfischsalzes 178

Capparelli, Cholera-Ptomaïne 179

Seite

Mosso, Die physiologische Wirkung des Cocaïn 179

Wurster, Die Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Eiweifs 179

Schotten, Die Säuren der Menschengalle 180

Jolly, Die Funktion der Phosphate im tierischen Organismus 180

Kollacci, Zum Nachweis sogenannter Vinoline im Rotwein 180

Papasogli, Die Kupfersulfatbehandlung erkrankter Reben 181

Fleury, Die Wirkung von Jod auf Eisen 181

Jacquemaire, Die Haltbarkeit d. Lösungen von Calciumphosphat 182

Ausgegeben den 29. Februar.

C. Bücherschau.

	Seite
Die Apotheker - Buchführung. Von Dr. G. Hartmann . . .	182
Die natürlichen Pflanzenfamilien nebst deren Gattungen und wichtigsten Arten, insbesondere den Nutzpflanzen. Bearbeitet von Prof. A. Engler und Prof. K. Prantel	183
Gaea, Natur und Leben. Herausgegeben von Dr. H. Klein .	183
Leipzig's Grofsindustrie und Grofshandel in ihrer Kulturbedeutung. Von Dr. Paul Hirschfeld	184
Abrifs der chemischen Technologie mit besonderer Rücksicht auf Statistik und Preisverhältnisse. Von Dr. Chr. Heinzerling	184

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 ℳ.

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstrafse No. 3/4, einzusenden.

Anzeigen.

Von dem

Autoren- und Sachregister

zu den bis jetzt erschienenen hunderteinunddreifsig Bänden des

Archivs der Pharmacie

(Jahrgänge 1822—1857)

bearbeitet

im Auftrage des Direktoriums des Norddeutschen Apotheker-Vereins

von

Dr. G. C. Wittstein

ist noch eine kleine Anzahl vorrätig. Exemplare können gegen Einsendung von ℳ 2,00 und 20 ₰ für Frankatur von dem **Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstr. 3/4,** bezogen werden.

ARCHIV DER PHARMACIE.

26. Band, 4. Heft.

A. Originalmitteilungen.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

11. Über das Eisensaccharat.

Von Ernst Schmidt.

In der Abhandlung von Herrn W. Stromeyer[1]) über die Saccharate des Rohrzuckers ist bereits angedeutet worden, dafs gerade die chemische Natur des Eisensaccharats, namentlich im Vergleich mit seiner arzneilichen Wichtigkeit, nur höchst lückenhaft bekannt ist. Die Ursache dieser eigentümlichen Erscheinung ist vielleicht in dem Umstande zu suchen, dafs die Untersuchung dieses Saccharats durch den Mangel an krystallinischer Beschaffenheit und durch die Schwierigkeit der Isolierung desselben in einer den Charakter eines chemischen Individuums tragenden Form sehr erschwert wird. Im Nachstehenden soll über einige, schon vor längerer Zeit angestellte Versuche berichtet werden, welche zur näheren Charakterisierung des Eisensaccharats zum Teil von mir, zum Teil von Herrn Dr. W. Stromeyer[2]) ausgeführt sind.

Ehe ich auf diese gemeinsam ausgeführten Untersuchungen näher eingehe, ist es zur Orientierung über die mannigfachen Widersprüche, welche sich in der Litteratur über die Zusammensetzung und über die chemische Natur des Eisensaccharats finden, vielleicht angezeigt, die bezüglichen Daten kurz an dieser Stelle zusammenzustellen.

Die Darstellung des Eisensaccharats ist fast gleichzeitig von S. Siebert[3]) (aus Ferrinitrat, unter Anwendung von Zucker und Ammoniak) und von Köhler und Hornemann[4]) (unter Benutzung

[1]) Dieses Archiv 225, 230.

[2]) Inaugural-Dissertation, Marburg 1886.

[3]) Wittstein, Vierteljahresschrift für pr. Ph., 19, S. 112.

[4]) Dieses Archiv 138 (1869), 6.

von Eisenchlorid, Zucker und Ätznatron) entdeckt worden. Hager[1]) vindiziert dieses Verdienst allerdings dem Chemiker E. Fleischer in Dresden, obschon derselbe sein Verfahren der Darstellung als Geheimnis bewahrte und sich nur darauf beschränkte, das von ihm dargestellte Präparat durch die Firma Jordan & Timaeus in Zuckerkapseln verkaufen zu lassen. Mag man über diese, in ihren Einzelheiten unbekannt gebliebene Entdeckung des Herrn Fleischer denken, wie man will, jedenfalls kann es keinem Zweifel unterliegen, dafs das Verdienst der Auffindung eines praktisch allgemein anwendbaren Verfahrens der Darstellung des Eisensaccharats, ebenso wie das des ersten exakten Studiums der Eigenschaften dieser Verbindung, unbestritten Herrn Apotheker Dr. Hornemann in Halle a./S. gebührt. Für die Vortrefflichkeit der Hornemannschen Vorschrift spricht nicht allein der Umstand, dafs dieselbe eine Aufnahme in die erste und in die zweite Ausgabe der Deutschen Pharmakopöe gefunden hat, sondern noch viel mehr die Thatsache, dafs in den 20 Jahren, welche seit der Hornemannschen Publikation verstrichen sind, Tausende von Kilogrammen danach dargestellt wurden und noch weiter danach dargestellt werden.

Siebert erteilte seinem aus Ferrinitrat unter Mitwirkung von Ammoniak dargestellten Präparate die Formel $C^{12}H^9O^9 + 2Fe^2O^3 + 6HO$, oder nach jetziger Schreibweise $C^{12}H^{22}O^{11} + 2Fe^2O^3 + 4H^2O$, jedoch wies Gerhard[2]) alsbald die Unrichtigkeit dieses Ausdrucks nach, indem er konstatierte, dafs das Siebert'sche Saccharat ammoniakhaltig ist. Auch die Annahme Hornemanns, dafs nur der höhere Gehalt an Hydratwasser ($Fe^2O^3 + 6HO$) die Löslichkeit des Eisenoxyds in Zucker und Glycerin bedingt, hat sich nicht als stichhaltig erwiesen. Hager berichtet bereits in dem Kommentar zur *Pharmac. germ. Ed. I*, dafs er nachgewiesen habe, dafs diese Formel auf einer irrtümlichen Analyse beruhe, und dafs das lösliche Eisensaccharat eine Verbindung von Alkali, Zucker und Eisenoxyd sei, ferner, dafs sich frisch gefälltes Eisenhydroxyd unter Intervention von freiem Alkali überhaupt in Zuckerlösung löslich machen lasse. Die Zusammensetzung des Eisenzuckers oder des „Natriumferrisaccharats oder Natroneisenoxydsaccharats“ entspricht nach Hager ungefähr der Formel:

$$NaO, 4Fe^2O^3, 2C^{12}H^{11}O^{11}, 10HO$$

oder

$$Na^2O, 4Fe^2O^3, 2C^{12}H^{22}O^{11}, 10H^2O,$$

[1]) Kommentar zur Pharm. germ. Ed. I und II.

[2]) Kopp-Will'scher Jahresb. 1869, p. 1035.

mit einem Gehalte an Fe^2O^3 von 40 bis 41 Proz. und einem Natrongehalte von 3,6 bis 4 Proz.

Wesentlich anders liegen die Dinge bezüglich der Zusammensetzung des Eisensaccharats nach den Angaben des Hagerschen Kommentars zur zweiten Ausgabe der Pharmakopöe. Hiernach sind, entsprechend der durchschnittlichen Berechnung, im Natriumferrisaccharate 6 Mol. Na^2O, 6 Mol. $C^{12}H^{22}O^{11}$ und 9 Mol. Fe^2O^3 vertreten:

$$6Na^2O, 9Fe^2O^3, 6C^{12}H^{22}O^{11}.$$

Um zu einem derartigen, naturgemäfs stark alkalischen Präparate zu gelangen, welches nach Hagers Analyse von 3 Präparaten:

Feuchtigkeit	10—12 Proz.,
Fe^2O^3	35—37 Proz.,
Zucker	44—47 Proz.,
Na^2O	9,5—10,5 Proz.,

wiederholt mit Alkohol gewaschen und dann bei 120° getrocknet:

Fe^2O^3	36,96 Proz.,
Zucker	52,9 Proz.,
Na^2O	10,1 Proz.

enthält, gibt dieser Autor folgende „rationelle“ Vorschrift: Zu einer Lösung von 10 g Zucker und 33 g *Liquor ferri sesquichlorati* von 29 Proz. Fe^2Cl^6 in 1,5 Liter Wasser, welche sich in einem 2 Liter fassenden Gefäfse befindet, werde unter Umrühren eine Lösung von 27 g Natriumcarbonat in 54 bis 100 g Wasser gegossen und hierauf, nachdem die Kohlensäure entwichen ist, das Gefäfs mit Wasser angefüllt. Nach dem Absetzen werde der Niederschlag gesammelt, mit Wasser, dem 0,5 bis 1 Proz. Zucker zugesetzt sind, bis zur vollständigen Entfernung des Chlors ausgewaschen, sodann geprefst und mit 10 g Zucker, 30 g Wasser und 26 g Natronlauge von 1,161 bis 1,163 angeschüttelt, bezüglich damit auf 60° C. erwärmt. Die hierdurch erzielte klare Lösung soll hierauf in 0,75 bis 1 Liter Alkohol gegossen, der Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen werden, bis er kaum noch alkalisch reagirt, um dann in einer Schale bei gelinder Wärme getrocknet zu werden.

Die Klagen Hagers, dafs die zweite Ausgabe der *Pharmac. germ.* von seinen über das Natriumferrisaccharat gesammelten Erfahrungen keine Notiz genommen hat, sind nach der Betrachtung, und noch mehr nach der probeweisen Ausführung der vorstehenden „rationellen“ Vorschrift wohl nicht allzu ernst zu nehmen. Ohne diskutieren zu wollen, ob es gerechtfertigt gewesen wäre, wenn die Pharmakopöe-Kommission

eine derartige, im Grofsbetriebe kaum verwendbare Methode, welche noch dazu ein sehr alkalireiches (mit 10 Proz. Na^2O), stark alkalisch reagierendes Präparat liefert, in die Pharmakopöe aufgenommen hätte, möchte ich doch schon an dieser Stelle hervorheben, dafs sich nach der einfachen, in beliebigem Umfange zu handhabenden Hornemannschen Vorschrift ohne sonderliche Mühe Eisensaccharate darstellen lassen, welche auf 45 Proz. Fe^2O^3 nur 1,5 Proz. Natronsalz (als Na^2O berechnet) enthalten, und zwar als Präparate, die sich trotz dieses hohen Eisengehaltes in jedem Verhältnisse absolut klar in Wasser lösen.

Die Mitteilungen, welche Hager in den Kommentaren zur 1. u. 2. Ausgabe der Pharmakopöe über die chemische Natur und über die Zusammensetzung des Eisensaccharats niedergelegt hat, sind später durch denselben Autor in der Pharmac. Centralhalle vervollständigt worden. In letzterer Publikation lässt sich Hager „verleiten“, ein Ortho-, Meta- und Pseudo-Natriumferrisaccharat anzunehmen, ja nicht genug hiermit, er konstruiert für diese Modifikationen sogar umfangreiche Strukturformeln vom Molekulargewicht 5286 und 5690. Die durch letztere Formeln ausgedrückten Anschauungen, welche sowohl von den in dem Kommentar zur *Pharmac. germ. Ed. I,* als auch von den in dem Kommentar zur *Pharmac. germ. Ed. II* entwickelten Ansichten wesentlich abweichen, kennzeichnen sich als haltlose, müfsige Spekulationen, sobald man erwägt, dafs keine der vermeintlichen Eisensaccharatmodifikationen auch nur entfernt die Kriterien eines einheitlichen chemischen Individuums trägt.

Ich habe früher, ehe ich mich analytisch mit dem Eisensaccharate beschäftigt hatte, dieses Präparat, entsprechend den Saccharaten des Calciums und Bleis, als eine chemische Verbindung von Eisenhydroxyd mit Zucker angesehen, niemals aber nur als eine Modifikation des Eisenhydroxyds betrachtet. Wenn daher Hager in dem Kommentar zur zweiten Auflage der *Pharmac. germ.* angibt, dafs selbst Chemiker, denen es doch ein Leichtes sein dürfte, die Zusammensetzung des Natriumferrisaccharats zu erforschen, in dem Glauben verharren, dafs dieser Körper nur eine Modifikation des Eisenhydroxyds sei, und dafs auch die „Pharmaceutische Chemie“ von E. Schmidt an diesem Irrtum geflissentlich festhält, so beruht diese Notiz, wenigstens was mich anbetrifft, auf einem Irrtum.

Entsprechend der damaligen Anschauungsweise, nach welcher die Saccharate des Calciums und Bleis zumeist als Rohrzucker erschienen,

in dem 2 oder mehrere Atome Wasserstoff durch Calcium oder Blei ersetzt sind, vermutete ich auch in dem Eisensaccharate einen Körper, der wahrscheinlich als ein oder mehrere Moleküle Rohrzucker anzusehen sei, in welchen Wasserstoffatome durch das in seinen Oxydverbindungen dreiwertig fungierende Eisen ersetzt sind. Nachdem jedoch die Untersuchungen von v. Lippmann[1]) und später von Stromeyer lehrten, dafs die Saccharate nicht als Substitutionsprodukte, sondern als Additionsprodukte des Rohrzuckers anzusehen sind, habe ich mich beeilt, jene irrtümliche Anschauung in meinen Vorlesungen und auch in der 2. Auflage meines Lehrbuches der pharmac. Chemie im Sinne nachstehender Zeilen zu berichtigen.

Um mich zunächst über das bisher wenig studierte Verhalten des reinen Eisenhydroxyds gegen Zuckerlösung zu orientieren, habe ich Herrn Stromeyer[2]) zu folgenden Versuchen veranlafst:

Eine beliebige Menge eines aus Eisenchloridlösung dargestellten, sorgfältig ausgewaschenen Eisenhydroxyds, welches etwa 14 Tage unter Wasser gestanden hatte, wurde in 5 proz. Zuckerlösung eingetragen und die Mischung einige Zeit unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Der gleiche Versuch wurde unter Zusatz von 0,5 cc Normal-Kalilauge wiederholt. Bei beiden Versuchen ging Eisen in Lösung, wie sich durch Schwefelammonium in den klaren Filtraten leicht nachweisen liefs. Die Menge des gelösten Eisenhydroxyds schien noch vermehrt zu sein, nachdem beide Mischungen mit dem suspendierten Eisenhydroxyde im Wasserbade zur Syrupdicke eingedampft und die Rückstände mit kaltem Wasser extrahiert waren.

Das Resultat blieb das gleiche, als beide Versuche mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd wiederholt wurden. Da es jedoch den Anschein hatte, als sei von dem frisch gefällten Eisenhydroxyd weniger gelöst worden, als von dem, welches schon einige Zeit unter Wasser gestanden hatte, so liefs ich diese Versuche wiederholen und die Menge des gelösten Eisens quantitativ bestimmen. An Stelle der zuerst angewendeten 5 proz. Zuckerlösung wurden in letzterem Falle 200 cc einer Zuckerlösung von 10 Proz. verwendet. Unter diesen Bedingungen lieferte frisch gefälltes Eisenhydroxyd eine schwach gelb gefärbte eisenhaltige Lösung, und zwar nachdem es direkt mit der Zuckerlösung so weit eingedampft, bis sich

---

[1]) Chem. Centralbl. 1884, p. 334 und 348.

[2]) Inaugural-Dissertation Marburg 1886.

auf der Oberfläche des dicken Liquidums kleine Zuckerkryställchen ausschieden, und dann die Masse mit kaltem Wasser aufgenommen war. Zu 200 cc aufgefüllt, wurde schliefslich in 100 cc des filtrirten Liquidums der Eisengehalt bestimmt. Es ergab sich hierin ein Gehalt von

0,003 Proz. Fe^2O^3.

In gleicher Weise wurde mit einem Eisenhydroxyd operiert, welches einige Zeit unter Wasser gestanden hatte. Die Analyse ergab jedoch ebenfalls nur einen Gehalt von

0,003 Proz. Fe^2O^3.

Um zu konstatieren, ob etwa eine längere Berührung von Zucker mit Eisenhydroxyd die Löslichkeit des letzteren erhöht, wurden 200 cc einer 10 proz. Zuckerlösung mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd versetzt und zunächst unter häufigem Umschütteln 8 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach dem Eindampfen der Mischung, Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser und Auffüllen der Flüssigkeit zu 200 cc, ergab sich in 100 cc der klaren Lösung ein Gehalt von

0,0032 Proz. Fe^2O^3,

also nicht wesentlich mehr, als die Lösung enthielt, welche nach dem unmittelbaren Eindampfen von Eisenhydroxyd mit Zuckerlösung resultierte.

Da die Vermutung nahe lag, dafs Zuckerlösung um so mehr lösend auf Eisenhydroxyd wirken würde, je gröfser der Gehalt derselben an Zucker ist, so wurden die nämlichen Versuche auch mit 200 cc einer 25 proz. Zuckerlösung angestellt, und zwar derartig, dafs dieselbe direkt mit dem Eisenhydroxyd zur Syrupskonsistenz eingedampft wurde. Die mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd erzielte Lösung ergab bei der Analyse in 100 cc der zu 200 cc aufgefüllten Lösung einen Gehalt von

0,0304 Proz. Fe^2O^3,

wogegen die aus älterem Eisenhydroxyd erzielte Lösung sonderbarer Weise nur einen Gehalt von

0,007 Proz. Fe^2O^3

besafs. In beiden Fällen war somit die Menge des gelösten Eisenhydroxyds durch die gröfsere Konzentration der Zuckerlösung wesentlich erhöht worden.

Um ferner auch den Einflufs des Alkalis auf die Löslichkeit des Eisenhydroxyds in Zuckerlösung festzustellen, wurden Mischungen von Eisenhydroxyd und 200 cc 10 proz. Zuckerlösung je mit 1 cc Normal-Kalilauge versetzt und dieselben 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Nach dem

Eindampfen im Wasserbade und Wiederauflösen des Rückstandes zu 200 cc ergab die Analyse der mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd erzielten Lösung in 100 cc einen Gehalt von

0,064 Proz. Fe^2O^3,

die mit Eisenhydroxyd, welches einige Zeit unter Wasser gestanden hatte, bereitete Lösung dagegen nur einen Gehalt von

0,0372 Proz. Fe^2O^3.

Aus den vorstehenden, von W. Stromeyer ausgeführten Versuchen geht hervor:

1. dafs Eisenhydroxyd von Zuckerlösung, wenn auch nur in sehr geringer und nach den Versuchsbedingungen schwankender Menge, gelöst wird;
2. dafs die Löslichkeit des Eisenhydroxyds sich mit dem gröfseren Zuckergehalte der wässerigen Zuckerlösung erhöht;
3. dafs durch einen Zusatz von Ätzkali die Löslichkeit des Eisenhydroxyds in Zuckerlösung gefördert wird.

Bezüglich des Verhaltens der nach obigen Angaben gewonnenen zuckerhaltigen Eisenhydroxydlösungen gegen Reagentien war eine vollkommene Übereinstimmung der alkalihaltigen Lösungen mit dem Verhalten des offizinellen Eisensaccharats zu konstatieren. Die ohne Alkalizusatz hergestellten Lösungen verhielten sich dagegen in gewisser Beziehung etwas abweichend davon. In letzteren, ohne Alkalizusatz bereiteten Eisenhydroxydlösungen gab Ferrocyankalium einen blauen, Gerbsäure einen schwarzen Niederschlag, während Rhodankalium keine Rotfärbung hervorrief. Ammoniak, Ammonium- und Natriumcarbonat gaben keine Fällung.

Die unter Alkalizusatz hergestellten Eisenhydroxydlösungen gaben, entsprechend dem offizinellen Eisensaccharate, auf Zusatz von Ferrocyankalium keine Fällung. Gerbsäure rief erst nach längerer Zeit eine schwache Färbung hervor. Schwefelammonium fällte aus beiden Eisenlösungen das Eisen vollständig als Schwefeleisen aus.

Bei der Untersuchung des eigentlichen Eisensaccharats habe ich im Wesentlichen nur die nach den Angaben der Pharmakopöe, bezüglich nach der Vorschrift von Hornemann durch Fällung der alkalischen zuckerhaltigen Eisensalzlösung mit siedendem Wasser darstellbaren Produkte, „die zuckerarmen, in Wasser, bezüglich in verdünnten Salzlösungen unlöslichen Eisensaccharate“ ins Auge gefafst, da nur hierin eine mechanische Beimengung von Zucker und

von Natriumsalz nach Möglichkeit ausgeschlossen war. Es schien dies um so mehr angezeigt zu sein, als das offizinelle Eisensaccharat ja nur durch weiteres Eindampfen jener zuckerarmen Verbindung mit Zucker im Überschuss gewonnen wird, also durch ein Verfahren, bei welchem ein eventueller Natrongehalt an sich keine Vermehrung oder Verminderung erfährt. Um mir jedoch den erneuten Vorwurf zu ersparen, keine Notiz von den Erfahrungen Hagers genommen zu haben, sind auch nach der letzten, nicht gerade sehr einfachen Methode dieses Autors[1]) wiederholt sogenannte Natriumferrisaccharate dargestellt und analysiert worden. Die hierbei gewonnenen Daten zeigten jedoch weder untereinander, noch mit den von Hager ermittelten Zahlen eine Übereinstimmung. Der Eisengehalt schwankte in den lufttrockenen, genau nach Vorschrift bereiteten Präparaten zwischen:

20,30 und 31,50 Proz. Fe^2O^3,

der Natriumgehalt zwischen:

2,82 und 6,52 Proz. Na^2O.

Es kann dies nicht überraschen, wenn man erwägt, dafs bei der Fällung der alkalischen Eisenhydroxydlösung (der Lösung des aus 100 g *Liquor ferri sesquichlorati Pharmac. germ. Ed. II* durch Fällung, Auswaschen und Auspressen bereiteten Eisenhydroxyds in 36 cc Wasser, 32 g Rohrzucker und 4 bis 5 g festen Ätznatrons) durch 1 Liter Alkohol von 90 Proz., je nach den Versuchsbedingungen, dem Carbonatgehalt des Ätznatrons, der Temperatur, der Zeit, welche zur Lösung und zum Absetzen erforderlich ist, etc., wechselnde Mengen von Natrium als Carbonat und anscheinend auch von Zucker mit dem eigentlichen Saccharate präzipitiert werden, Beimengungen, die auch durch erneutes Lösen des durch Alkohol hervorgerufenen Niederschlags in wenig Wasser und abermalige Fällung dieses Liquidums mit Alkohol nur unvollkommen zu entfernen sind. Hierin liegt vielleicht auch die Erklärung für die befremdende Thatsache, dafs Hager nach der Vorschrift des Kommentars zur zweiten Ausgabe der Pharmakopöe ein Präparat (wiederholt mit Alkohol gewaschen und bei 120^0 getrocknet) mit

36,96	Proz.	Fe^2O^3
52,9	„	Zucker
10,1	„	Na^2O

[1]) Pharm. Centralh. 1884, p. 571.

erhielt, wogegen er nach seiner letzten Publikation[1]), nach derselben, nur unwesentlich modifizierten Vorschrift ein Produkt erzielte, welches nur

30,4 Proz. Fe^2O^3
4,6 „ Na^2O

enthielt.

Gelegentlich der Darstellung des Hagerschen Natriumferrisaccharats wurde die beiläufige Beobachtung gemacht, dafs nur das mit Ätznatron oder mit Natriumcarbonat gefällte Eisenhydroxyd sich in dem von Hager vorgeschriebenen Gemische von Zucker, Ätznatron und Wasser klar auflöst, dafs dagegen das unter den gleichen Bedingungen durch Ammoniak gefällte Eisenhydroxyd nur eine sehr geringe, zuweilen sogar überhaupt keine Lösungsfähigkeit besafs. Die Ursache des verschiedenen Verhaltens dieser beiden Eisenhydroxyde gegen alkalische Zuckerlösung ist nach den nachstehenden analytischen Daten kaum auf den verschiedenen Wassergehalt derselben zurückzuführen, dagegen liegt es nahe, eine Erklärung hierfür in dem Umstande zu finden, dafs das durch Natronhydrat oder Natriumcarbonat gefällte Eisenhydroxyd durch seinen schwachen, durch Auswaschen nicht zu entfernenden Natrongehalt an sich eine gröfsere Lösungsfähigkeit besitzt als das unter gleichen Bedingungen durch Ammoniak präzipitierte, alkalifreie Eisenhydroxyd.

Eisenhydroxyde mit Ammoniak und mit Natronlauge unter gleichen Bedingungen gefällt, ausgewaschen und getrocknet, lieferten im lufttrockenen Zustande folgende analytische Daten:

A. Mit Ammoniak gefällt.

Direkter Glühverlust 34,65 Proz.

Wasserverlust durch langes Trocknen über Schwefelsäure 20,55 Proz.;
Gewichtsverluste durch darauf folgendes Glühen 14,14 Proz.

B. Mit Natronlauge gefällt.

Direkter Glühverlust 31,55 Proz.

Wasserverlust durch langes Trocknen über Schwefelsäure 19,05 Proz.;
Gewichtsverluste durch darauf folgendes Glühen 12,03 Proz.

Nach den vorstehenden Bestimmungen hat somit das durch Ammoniak gefällte Eisenhydroxyd im lufttrockenen Zustande einen noch gröfseren Wassergehalt als das mit Natronlauge unter sonst gleichen Bedingungen gefällte Präparat, während man früher bisweilen geneigt war, das Gegenteil hiervon anzunehmen. Obschon beide Eisenhydroxyde sich in salpeter-

---

[1]) Pharm. Centralh. 1884, p. 571.

saurer Auflösung als vollkommen chlorfrei erwiesen, so enthielt doch das mit Natronlauge gefällte Produkt noch 0,6999 Proz. Na^2O (als Na^2SO^4 gewogen, nachdem zuvor das Eisen als FeS ausgefällt war).

Wie bereits erwähnt, dienten zur Untersuchung des Eisensaccharats besonders zuckerarme, in Wasser, bezüglich in verdünnten Salzlösungen unlösliche Eisensaccharate, welche zum Teil nach der Vorschrift der *Pharmac. germ. Ed. II,* zum Teil nach den Angaben von Hornemann dargestellt wurden. Letztere Saccharate, welche im Nachstehenden schlechtweg als „zuckerarme Eisensaccharate“ bezeichnet sein mögen, scheiden sich nach beiden Darstellungsmethoden in vollkommen körnigem und daher leicht auswaschbarem Zustande ab, sobald man Sorge trägt, die alkalische Eisensalzlösung in einem dünnen Strahle derartig in viel siedendes Wasser einzugiefsen, dafs letzteres nicht aus dem Kochen kommt. Nach dem Absetzen wurden diese zuckerarmen Eisensaccharate auf einem Kolatorium gesammelt, nach dem Abtropfen von neuem in siedendes Wasser eingetragen, alsdann abermals gesammelt und anhaltend mit heifsem Wasser ausgewaschen. Hierbei wurde die eigentümliche Erscheinung beobachtet, dafs viele dieser zuckerarmen Eisensaccharate, besonders der aus Eisenchlorid nach der *Pharmac. germ.* dargestellten, sich mit heifsem Wasser vollkommen chlorfrei auswaschen liefsen, ohne dafs das Filtrat eine Braunfärbung von allmählich sich lösendem Eisensaccharat annahm. Andere zuckerarme Eisensaccharate, besonders die aus Ferrisulfat nach Hornemann dargestellten, gestatteten dagegen nur das Auswaschen bis zu einer gewissen Grenze. Sobald die Menge der beigemengten Alkalisalze durch das Auswaschen bis auf ein gewisses Minimum reduziert war, fingen diese Eisensaccharate an, sich in dem Waschwasser mit brauner Farbe zu lösen, bezüglich durch Kolatorien und Filter hindurchzugehen. Ob hierbei eine wirkliche Lösung oder nur eine sehr feine Verteilung des Eisensaccharats stattfindet, will ich vorläufig dahingestellt sein lassen. In manchen Fällen scheint nur das letztere der Fall zu sein, da die bezüglichen Lösungen nicht blank erscheinen und nach längerem Stehen einen sehr fein verteilten Niederschlag abscheiden. Dieses eigentümliche Verhalten der zuckerarmen Eisensaccharate beim Auswaschen dürfte wohl in dem Umstande eine Erklärung finden, dafs jene Verbindungen, selbst wenn sie nach derselben Methode, und zwar unter anscheinend den gleichen Versuchsbedingungen dargestellt werden, doch in ihrer Zusammensetzung, sowohl bezüglich des Eisengehalts, als als auch des Zuckergehalts, be-

trächtliche Verschiedenheiten zeigen. Da nun diese zuckerarmen Eisensaccharate durch Eindampfen mit Zucker in zuckerreichere, in Wasser lösliche Eisensaccharate übergehen, so liegt die Vermutung nahe, dafs nur dann eine partielle Lösung des mit siedendem Wasser ausgefällten zuckerarmen Eisensaccharats beim Auswachen stattfindet, wenn der Zuckergehalt derselben ein relativ hoher ist. Die bei der Analyse verschiedener zuckerarmer Eisensaccharate, von denen sich ein Teil vollständig (wasserunlösliches zuckerarmes Eisensaccharat), ein anderer Teil nur bis zu einer gewissen Grenze (zuckerarmes, in verdünnten Salzlösungen unlösliches Eisensaccharat) mit heifsem Wasser auswaschen liefs, erzielten Werte scheinen diese Vermutung zu bestätigen.

Die bei den verschiedenen Versuchen gewonnenen zuckerarmen Eisensaccharate wurden nach sorgfältigem Auswaschen je in 2 Teile geteilt, deren eine Hälfte dann mit Zucker eingedampft, um die Fähigkeit des Präparats zu konstatieren, hierdurch in ein zuckerreicheres, in Wasser lösliches Saccharat überzugehen, deren andere Hälfte dagegen bei einer 25° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet und schliefslich analysiert wurde. Zur Ermittelung des Eisen- und des Natriumgehaltes sind die betreffenden zuckerarmen Eisensaccharate je in Salzsäure gelöst und ist aus der erzielten Lösung, nach Übergang der zunächst auftretenden braunen Eisensaccharatfarbe in die gelbe Farbe des Eisenchlorids, alsdann das Eisen mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff zunächst als Schwefeleisen ausgefällt worden. Nach sorgfältigem Auswaschen gelangte schliefslich das Eisen als Eisenoxyd zur Wägung. Die Filtrate vom Schwefeleisen dienten zur Bestimmung des Natriums, und zwar derartig, dafs das nach dem Verjagen der Ammoniaksalze zurückbleibende Chlornatrium vor der Wägung noch durch nochmaliges Lösen und Behandeln der filtrierten Lösung durch Ammoniumcarbonatlösung von den häufig beigemengten geringen Kalkmengen befreit wurde. Zur Kontrole wurden auch einige Eisen- und Natriumbestimmungen derartig ausgeführt, dafs die salzsaure Lösung der zuckerarmen Eisensaccharate, nachdem die braune Farbe verschwunden war, nach genügender Verdünnung mit Ammoniak gefällt, der Eisenniederschlag abfiltriert, ausgewaschen, alsdann nochmals in Salzsäure gelöst und von Neuem mit Ammoniak gefällt wurde. Die vereinigten Filtrate dienten dann zur Bestimmung des Natriums. Sämtliche Analysen beziehen sich auf lufttrockene Präparate, da bei 100° schon eine allmähliche Abgabe von Hydratwasser des vorhandenen Eisenhydroxyds stattfindet.

Bei der Untersuchung dieser Eisensaccharate war ich bemüht, besonders die folgenden, bisher sehr fraglichen Punkte klarzulegen:

I. Ist der durch siedendes Wasser aus alkalischer, zuckerhaltiger Eisenoxydsalzlösung abscheidbare braune, körnige Niederschlag als ein zuckerarmes Eisensaccharat anzusprechen, oder besteht derselbe nur aus alkalihaltigem Eisenhydroxyd?

II. Hat dieser Niederschlag, nach sorgfältigem Auswaschen, eine konstante oder nur eine variable, von den Versuchsbedingungen abhängige Zusammensetzung?

III. Ist zur Erzielung eines in Wasser klar löslichen Eisensaccharats ein gewisser Alkaligehalt desselben erforderlich, und wie grofs mufs letzterer sein?

I.

Dafs der durch siedendes Wasser aus alkalischer, zuckerhaltiger Eisenoxydsalzlösung abscheidbare Niederschlag thatsächlich ein Saccharat, d. h. eine Verbindung von Rohrzucker mit Eisenhydroxyd, ist, geht einesteils daraus hervor, dafs derselbe durch anhaltendes Auswaschen mit heifsem Wasser wohl nahezu von Natrium, nicht aber von Zucker befreit werden kann, anderenteils auch daraus, dafs er sich, auch nach dem Trocknen, ähnlich dem offizinellen Eisensaccharat, in Salzsäure zunächst mit braunroter Farbe löst, einer Färbung, die erst allmählich in die gelbbraune des Eisenchlorids übergeht.

II.

Die Zusammensetzung dieses zuckerarmen Eisensaccharats ist bei Anwendung verschiedener Darstellungsmethoden (nach der *Pharmac. germ.* und nach Hornemann), selbst bei Einhaltung möglichst gleichartiger Versuchsbedingungen, eine verschiedene. Diese Schwankungen in der Zusammensetzung machen sich sogar bemerkbar, wenn dieses zuckerarme Eisensaccharat nach ein und demselben Verfahren dargestellt wird.

Die nach obigen Angaben, zum gröfseren Teil von Herrn W. Stromeyer (l. c.) ausgeführten Analysen ergaben folgende Daten:

A. Zuckerarme Eisensaccharate, nach Hornemann dargestellt.

a) 0,3826 g Substanz ergaben 0,249 g Fe^2O^3 = 65,08 Proz.;

b) (Präparat a noch sorgfältiger durch Auswaschen von Natronsalz befreit):

0,3788 g Substanz ergaben 0,2486 g Fe^2O^3 = 65,62 Proz.

0,6001 g „ „ 0,0274 g NaCl = 1,11 Proz. Na^2O;

c)	0,331 g	Substanz ergaben	0,206 g Fe^2O^3	= 62,23 Proz.
	0,302 g	„ „	0,1894 g Fe^2O^3	= 62,26 Proz.
	0,2406 g	„ „	0,0018 g NaCl	= 0,39 Proz. Na^2O;
d)	0,4448 g	„ „	0,3174 g Fe^2O^3	= 71,13 Proz.
	0,7012 g	„ „	0,5034 g Fe^2O^3	= 71,09 Proz.
	0,4448 g	„ „	0,0006 g NaCl	= 0,07 Proz.
	0,5410 g	„ „	0,044 g CO^2 u. 0,1358 g H^2O	
	0,5775 g	„ „	0,0425 g CO^2 u. 0,1554 g H^2O.	

a, c und d sind Präparate von verschiedenen Darstellungen.

Gefunden:

	a	b	c		d	
Fe^2O^3	65,08	65,62	62,23	62,26	71,13	71,09
C	—	—	—	—	2,21	2,01
H	—	—	—	—	2,79	2,99
Na^2O	—	1,11	—	0,39	0,07	0,07

Von diesen zuckerarmen Eisensaccharaten ergaben nur a und b ein in Wasser lösliches Saccharat, wogegen c und d, wiederholt mit Zucker im Überschufs eingedampft, keine wasserlöslichen Produkte lieferten. Die letzteren wurden jedoch wasserlöslich, sobald denselben noch eine geringe Menge Natronlauge zugesetzt wurde. Rechnet man den Kohlenstoffgehalt des Präparates d (im Mittel 2,11 Proz.) auf Zucker und die gefundene Menge Eisenoxyd auf Eisenhydroxyd um, so ergibt sich die Zusammensetzung:

	Prozente	Quotient	Verhältnis
$C^{12}H^{22}O^{11}$	5,01	0,0147	1
$Fe^2(OH)^6$	95,10	0,444	30
Na^2O	0,07	—	—
	100,18		

Sieht man ab von dem geringen, nur 0,07 Proz. betragenden Natrongehalte, so charakterisiert sich das analysierte Präparat als eine den Saccharaten entsprechende Verbindung von Zucker mit Eisenhydroxyd, in welcher die Einzelbestandteile annähernd im Molekularverhältnis von 30 : 1 stehen: [30 $Fe^2(OH)^6$: $C^{12}H^{22}O^{11}$].

Wesentlich abweichend von der Zusammensetzung obiger, nur im kleinen Mafsstabe dargestellten Eisensaccharate erwies sich die eines im Grofsbetriebe dargestellten zuckerarmen Eisensaccharats, welches ich

der Freundlichkeit des Herrn Dr. Hornemann in Halle verdanke. Die Analyse dieses Produkts lieferte folgende Prozentzahlen:

Fe^2O^3	79,65	80,05
C	4,02	4,75
H	1,68	1,68

Letzteres Präparat würde, abgesehen von dem geringen Natriumgehalte desselben, nicht als eine Verbindung von $C^{12}H^{22}O^{11}$ mit $Fe^2(HO)^6$, sondern als eine Vereinigung von Zucker mit einem wasserärmeren Eisenhydroxyde anzusehen sein. Durch Eindampfen mit Zucker lieferte letzteres Präparat ein wasserlösliches Eisensaccharat.

B. Zuckerarme Eisensaccharate, nach der *Pharmac. germ. Ed. II* dargestellt.

a) 0,2486 g Substanz ergaben 0,1694 g Fe^2O^3 = 68,14 Proz.
1,0 g „ „ 0,0394 g NaCl = 2,08 Proz. Na^2O;

b) (Präparat a im noch feuchten Zustande weiter mit Wasser ausgewaschen):
0,2681 g Substanz ergaben 0,1842 g Fe^2O^3 = 68,78 Proz.
0,5980 g „ „ 0,0021 g NaCl = 0,186 Proz. Na^2O;

c) 0,4944 g „ „ 0,3402 g Fe^2O^3 = 68,81 Proz.
0,5544 g „ „ 0,3814 g Fe^2O^3 = 68,79 Proz.
0,2831 g „ „ 0,0022 g NaCl = 0,38 Proz. Na^2O
0,5394 g „ „ 0,0631 g CO^2 u. 0,1424 g H^2O
0,5863 g „ „ 0,0714 g CO^2 u. 0,1588 g H^2O;

d) 0,581 g „ „ 0,394 g Fe^2O^3 = 67,82 Proz.
0,581 g „ „ 0,0063 g NaCl = 0,58 Proz. Na^2O
0,5564 g „ „ 0,0758 g CO^2 u. 0,1483 g H^2O;

e) 0,342 g „ „ 0,2596 g Fe^2O^3 = 75,91 Proz.
0,4608 g „ „ 0,3485 g Fe^2O^3 = 75,64 Proz.
0,4655 g „ „ 0,0025 g NaCl = 0,28 Proz. Na^2O
0,524 g „ „ 0,0030 g NaCl = 0,30 Proz. Na^2O
0,7291 g „ „ 0,0391 g CO^2 u. 0,1533 g H^2O;

f) 0,463 g „ „ 0,316 g Fe^2O^3 = 68,25 Proz.
0,463 g „ „ 0,0047 g NaCl = 0,54 Proz. Na^2O.

Gefunden:

	a	b	c		d	e		f
Fe^2O^3	68,14	68,78	68,81	68,79	67,82	75,91	75,64	68,25
Na^2O	2,08	0,186	0,38	—	0,58	0,28	0,30	0,54
C	—	—	3,18	3,32	3,61	1,46	—	—
H	—	—	2,93	3,01	2,96	2,48	—	—

a, c, d, e und f sind Präparate von verschiedenen Darstellungen. Berechnet man bei c und d aus der Menge des Kohlenstoffes (c, Mittel: 3,25) den Zucker und aus der des Eisenoxyds das Eisenhydroxyd, so ergibt sich:

		Prozente	Quotient	Verhältnis
c)	$C^{12}H^{22}O^{11}$	7,71	0,0225	1
	$Fe^2(OH)^6$	92,02	0,430	19
	Na^2O	0,38	—	—
		100,11		
d)	$C^{12}H^{22}O^{11}$	8,59	0,0251	1
	$Fe^2(OH)^6$	90,71	0,424	16
	Na^2O	0,58	—	—
		99,88		

Sieht man ab von dem geringen Natriumgehalte, so kennzeichnen sich auch diese beiden Präparate als den Saccharaten entsprechende Verbindungen von Zucker mit Eisenhydroxyd, in denen die Einzelbestandteile annähernd im Molekularverhältnis von 1 : 19, bezüglich von 1 : 16 stehen. Das Präparat e würde, abweichend von c und d, als eine Verbindung von Zucker mit einem etwas wasserärmeren Eisenhydroxyde anzusprechen sein.

Von obigen Saccharaten lieferten a, d und f beim Eindampfen mit Zucker wasserlösliche Eisensaccharate, wogegen dies bei b nicht der Fall war. Präparat e lieferte nach wiederholtem Eindampfen mit Zucker ein Eisensaccharat, welches sich zwar in Wasser löste, jedoch erschien die Lösung nicht blank, wie dies bei a, d und f der Fall war. Die Lösung wurde jedoch sofort absolut klar und blank, sobald derselben noch eine minimale Menge von Natronlauge zugefügt wurde. Um die Menge des Ätznatrons annähernd zu bestimmen, welche erforderlich war, um dem Präparate c die Fähigkeit zu erteilen, ein in Wasser vollkommen klar lösliches, zuckerreicheres Eisensaccharat zu liefern, versetzte ich den Rest des noch feuchten Präparats e mit so viel Natronlauge, dafs der Gehalt desselben an Na^2O im lufttrockenen Zustande auf 68 Teile Fe^2O^3 etwa 0,6 Teile betrug. Der Zweck wurde durch diesen Zusatz vollständig erreicht, allerdings war es erforderlich, das mit Zucker eingedampfte zuckerarme Saccharat, nach dem Austrocknen im Wasserbade, nochmals fein zu zerreiben, das Pulver mit Wasser zum

Syrup anzurühren und letzteren dann abermals einzutrocknen. Das hierdurch erzielte, in Wasser vollständig klar lösliche Präparat enthielt

$$Fe^2O^3 = 10{,}65 \text{ Proz.}$$
$$Na^2O = 0{,}102 \text{ „}$$

also auf 100 Teile Fe^2O^3 nur 0,97 Teile Na^2O.

Ist auch in der Zusammensetzung der zuckerarmen Eisensaccharate, welche nach dem Verfahren der *Pharmac. germ. Ed. II* dargestellt wurden, eine gewisse Übereinstimmung in dem Eisengehalte nicht zu verkennen (vgl. a, b, c, d und f), so lehrt doch das Präparat e, welches unter denselben Versuchsbedingungen wie a, b, c, d und f bereitet wurde, dafs auch hier wesentliche Schwankungen in der Zusammensetzung möglich sind.

III.

Die Frage III: „Ist zur Erzielung eines in Wasser klar löslichen Eisensaccharats ein gewisser Alkaligehalt desselben erforderlich, und wie grofs mufs letzterer sein?“ — wird in ihrem ersten Teile ohne weiteres durch die vorstehenden Versuche beantwortet. Es geht aus denselben hervor, dafs die zuckerreichen Eisensaccharate nur dann klar in Wasser löslich sind, wenn das zu ihrer Darstellung verwendete zuckerarme Eisensaccharat eine gewisse Menge von Natron enthält. Dieser unbedingt erforderliche, vielleicht in chemischer Bindung vorhandene Natrongehalt (Natronsaccharat?) beträgt jedoch, wie die vorstehenden Versuche lehren, noch nicht 1 Proz. des gleichzeitig vorhandenen Eisenoxyds: Fe^2O^3. Wenn der Natrongehalt des käuflichen offizinellen Eisensaccharats, gleichgiltig ob es nach der Vorschrift von Hornemann oder nach der der *Pharmac. germ. Ed. II* dargestellt ist, jenes Minimum häufig beträchtlich übersteigt, so liegt die Ursache hiervon einfach in dem Umstande, dafs das dazu verwendete zuckerarme Eisensaccharat gewöhnlich nicht mit der Sorgfalt ausgewaschen und hierdurch von mechanisch beigemengten Natronsalzen befreit wird, wie es bei den vorstehenden Versuchen mit besonderer Sorgfalt der Fall war. Auch in den Eisensaccharaten, welche nach den neuerdings von Traub und von Dieterich angegebenen Vorschriften dargestellt sind, dürfte der Natrongehalt jenes Minimum beträchtlich übersteigen.

In welcher Verbindungsform jene geringe, die Löslichkeit anscheinend bedingende Natronmenge in dem offizinellen Eisensaccharat vorhanden ist, wird sich vorläufig wohl kaum mit Sicherheit entscheiden lassen. Jedenfalls liegen zunächst keinerlei Beweise, ja sogar nicht

einmal Anhaltspunkte vor, um das offizinelle Eisensaccharat, in welchem, wie die vorstehenden Versuche zeigen, der Gehalt an Natrium nur ein verschwindend kleiner zu sein braucht — etwa 1 Teil Na^2O auf 100 Teile Fe^2O^3, oder etwa 0,04 Proz. des offizinellen, 3 Proz. Eisen enthaltenden Präparats —, als ein Natriumferrisaccharat, d. h. als eine Verbindung eines Natriumsaccharats mit einem Eisenoxydsaccharate ansprechen zu können. Es scheint dagegen den thatsächlichen Verhältnissen und vor allem dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse mehr zu entsprechen, wenn man dasselbe vorläufig als ein schwach natriumhaltiges Eisenhydroxydsaccharat betrachtet, d. h. ein schwach natriumhaltiges Additionsprodukt von x Mol. Eisenhydroxyd mit y Mol. Rohrzucker: $x\,Fe^2(OH)^6 + y\,C^{12}H^{22}O^{11}$, einer Formel, in der x und y bisher nicht näher bekannte Werte repräsentieren.

Die Farbe des offizinellen wasserlöslichen Eisensaccharats ist um so dunkler, je niedriger der Gehalt desselben an Natron ist, und umgekehrt.

Der chemische Vorgang, auf den die Bildung des offizinellen Eisensaccharats zurückzuführen ist, läfst sich an der Hand der vorstehenden Versuche in folgender Weise präzisieren: Durch den Zusatz von Natriumcarbonat wird aus Eisenoxydsulfat- oder aus Eisenchloridlösung zunächst natronhaltiges Eisenhydroxyd abgeschieden, welches sich bei Gegenwart von Natronlauge und Zucker zu einem wasserlöslichen Eisenhydroxydsaccharate vereinigt. Wird alsdann die braune, stark alkalische Lösung dieses Saccharats in viel siedendes Wasser gegossen, so scheidet sich ein zuckerarmes, in Wasser, bezüglich in verdünnten Salzlösungen unlösliches Eisenhydroxydsaccharat von wechselnder Zusammensetzung (siehe oben) aus. Letzteres besitzt im feuchten Zustande, wenn der Natrongehalt desselben durch das Auswaschen mit Wasser nicht unter ein gewisses Minimum (etwa 1 Teil Na^2O auf 100 Teile Fe^2O^3) herabgedrückt wird, die Fähigkeit, beim Eindampfen mit Zucker sich mit letzterem zu verbinden, und hierdurch ein noch relativ natronärmeres, jedoch zuckerreicheres, wasserlösliches Eisenhydroxydsaccharat zu liefern. Das offizinelle Eisensaccharat, ebenso die Handelspräparate mit verschiedenem Eisengehalte (von 3 bis 10 Proz. Fe und mehr), sind als Gemenge letzterer Verbindung mit wechselnden Rohrzuckermengen zu betrachten.

Durch die vorstehenden Versuche wird die Frage, ob sich wirkliche Natriumferrisaccharate als chemische Individuen darstellen lassen

oder nicht, zunächst nicht berührt. Die von Hager als Ortho-, Meta- und Pseudo-Natriumferrisaccharate bezeichneten Präparate dürften jedoch kaum einen Anspruch darauf haben, mit einem wirklichen Natriumferrisaccharate identifiziert zu werden, da ihre chemische Individualität vorläufig durch nichts bewiesen und charakterisiert ist.

Zusammensetzung und Veränderungen des Mastixharzes.

Von E. Reichardt.

Das Mastixharz stellt frisch fast farblose, durchsichtige, erhärtete Tropfen dar, welche bald anfangen zu dunkeln, endlich rissig werden und sehr spröde.

Die bisherigen Untersuchungen nehmen auf diese Veränderungen gar keine Rücksicht und teilen nur nach dem früher üblichen Verfahren, gemäfs der Löslichkeit, das Harz in α und β Harz u. s. w. Veranlassung zu der Aufnahme neuer Untersuchung gab jedoch das Verhalten des Mastix gegenüber den optischen Gläsern, also namentlich Bleiglas, wo dieses Harz häufig als Kitt der Flächen benutzt wird. Vollständig in Benzin lösliches Harz zeigt sich gegen solches Glas indifferent, dagegen werden langsam die Oberflächen angegriffen, wenn man alten Mastix verwendet, und ferner zeigt es sich ebenso fortschreitend, dafs das früher in Benzin lösliche Harz diese Löslichkeit allmählich verliert.

An Mastixsorten lagen vor ein ziemlich altes, wenig durchscheinendes rissiges Harz der Sammlung, desgleichen ein noch mehr durchsichtiges, ferner ein in Benzin gelöstes und wieder eingetrocknetes Harz und endlich wurde von Brückner u. Lampe ein sehr schönes, frisches, völlig durchsichtiges braungelblich gefärbtes Harz bezogen.

Nach der Durchsichtigkeit und Färbung wird die Güte des Harzes ermessen, so dafs einem solchen, was völlig klar erscheint, der Vorzug gegeben wird; jedoch nach längerer oder kürzerer Zeit wird die äufsere Schicht des Mastix undurchsichtig, spröde, rissig, weifs bestäubt, so dafs sich endlich in Menge weifses Pulver abreibt und neben den Mastixkugeln und in denselben sich sammelt. Dies geschieht beim Liegen auch mit der besten Sorte, d. h. der durchsichtigsten klaren, jedoch ist der Widerstand gegen diesen äufseren Einflufs ein höchst verschiedener.

Für optische Zwecke war diese äufsere spröde und undurchsichtige Schicht nicht gut brauchbar und gab man sich deshalb die grofse Mühe, durch Erweichen der einzelnen Mastixkörner und Ausdrücken die klare innere Schicht zu erhalten.

Die bisher beliebte Einteilung in α, β und γ Harz u. s. w. bezog sich meistenteils auf die verschiedene Löslichkeit der Harze in Alkohol von verschiedener Stärke, Äther, ätherischem Öle u. dergl. mehr und bei dem Mastix unterschied man demgemäfs als in Weingeist löslich Alphaharz und unlöslich Betaharz. Von letzterem sollte leicht etwas mit in Lösung gelangen, aber durch weiteren Zusatz von Weingeist noch fällbar sein. Die umfassendste Arbeit über Mastix und diese beiden zusammensetzenden Harze rührt von Johnston her (Philosophical Transactions of the Society of Londen for the year 1839, p. 1 S. 120; Gmelins Handbuch der Chemie, IV. Aufl., Bd. 4 S. 1826 f).

Das in Alkohol schwer lösliche und dadurch abscheidbare Harz, Betaharz, wird auch Masticin genannt und soll namentlich der elastische, fadenziehende Teil des Harzes sein. Johnston erhielt bei der Analyse:

	Gefunden		
C	82,61	= C^{20}	= 83,63
H	11,01	= H^{31}	= 10,80
O	6,38	= O	= 5,57.

Für das Alphaharz erhielt derselbe Autor:

a) Rückstand der kalten weingeistigen Lösung, bei 100⁰ schmelzend und bis 176⁰ erhitzt;

b) die Lösung enthielt noch Betaharz, welches mit mehr Weingeist ausgefällt wurde, und so gereinigt nach Trocknen bei 126⁰ das Alphaharz gab;

c) dasselbe Harz bei 176⁰ getrocknet;

d) bei 176⁰ stöfst das Alphaharz weifse Dämpfe aus und scheidet sich bei folgender Behandlung mit Weingeist wieder in ein unlösliches rötliches Harz, beim Kochen der weingeistigen Lösung als gelbes Pulver ausfallend, und

e) der hierbei in Weingeist lösliche Teil;

f) kochte endlich Johnston käufliches Mastix zuerst einige Stunden mit Wasser, wodurch es weifs, undurchsichtig und weniger schmelzbar wird, wohl durch Verlust an ätherischem Oel, dann löst Weingeist den Rest langsamer als vorher. Man verdunstet

die weingeistige Lösung, kocht den Rückstand längere Zeit mit Wasser, um anhängenden Weingeist zu verjagen, und erhitzt ihn 48 Stunden auf 100°, wobei er weich wird, ohne völlig zu schmelzen. Das so erhaltene undurchsichtige blaſsgelbe Harz und das durch weiteres Erhitzen auf 115° erhaltene geschmolzene schön rotgelbe und durchsichtige zeigen die Zusammensetzung f und sind bis auf Spuren in Weingeist löslich (Gmelins Handbuch, wie oben).

Analysen und Formeln nach Johnston:

	a		b		c		d		e		f
	$C^{20}H^{32}O^2$		$C^{20}H^{31}O^2$		$C^{20}H^{30}O^2$	—			$C^{40}H^{66}O^3$		$C^{20}H^{31}O^2$
C	77,32	—	78,35	—	78,71	—	77,76	—	79,42	—	78,19
H	10,40	—	10,15	—	10,22	—	10,12	—	10,88	—	10,33
O	12,28	—	11,50	—	11,07	—	12,12	—	9,70	—	11,48.

Über das Verhalten bei höheren Wärmegraden gibt es vielleicht noch später Gelegenheit, ausführliche Vergleiche anzustellen, wie sie Johnston hier noch folgen läſst.

Schroetter untersuchte ferner ausgesuchten käuflichen Mastix (Poggend. Annal. **59**, 68; Gmelins Handbuch, wie oben) und fand:

C — 78,91
H — 10,42
O — 10,67.

Flückiger untersuchte endlich das Mastixöl (Archiv der Pharm. 219, p. 170), welches nach den Bestimmungen von Schimmel & Comp. etwa zu 2 Proz. im Harze enthalten ist, und bestimmte dasselbe als Terpen, $C^{10}H^{16}$, nach dem Verhalten der Polarisation wie des Siedepunktes. Siedepunkt 155°, bei 160° destillierend, Ablenkung in Wilds Polaristrobometer bei 50 mm Säulenlänge = 14°, bei 100 mm = 28°, ganz ähnlich wie das Öl vom Chiosterpentin von Pistacia terebinthas.

Nach den jetzt zahlreich vorliegenden Untersuchungen anderer Harze und namentlich der umfangreichen Arbeiten über ätherische Öle von O. Wallach[1]) beziehen sich die meisten ätherischen Öle und auch Harze auf die Zusammensetzung von Terpen, $C^{10}H^{16}$, oder die in naher Beziehung stehenden Oxydationsprodukte $C^{10}H^{17}O$, $C^{10}H^{18}O$, $C^{10}H^{20}O^2 + 1H^2O$ u. s. w. und müssen jetzt derartigen Arbeiten zu Grunde gelegt werden, sobald es sich um die wissenschaftliche Beurteilung handelt.

---

1) Annalen der Chemie und Pharmacie 225 p. 318, 227 p. 277, 230 p. 206, 238 p. 78 und 239 p. 1.

Die folgenden Untersuchungen wurden in erster Linie durch die technische Anwendung des Mastixharzes bei optischen, namentlich mikroskopischen, Gläsern veranlafst und beschränken sich deshalb auch auf die hier wichtigen Fragen.

Zusammensetzung des rohen Mastix.

Als erster Gegenstand der Untersuchung wurde ein Mastixharz gewählt, welches schon längere Jahre in der Sammlung gelegen hatte, undurchsichtig geworden und reichlich bestäubt mit dem weifsen, mehligen Pulver. Es wurden verschiedene Stückchen fein zerrieben, ohne den undurchsichtigen Ueberzug zu beseitigen.

Spez. Gewicht = 1,072.

Hilger und Husemann geben in ihrem grofsen Werke: „Die Pflanzenstoffe“ das spez. Gewicht des Mastix zu 1,07 bis 1,074 an, jedenfalls aus Gmelins Handbuch entnommen. Ferner wird von ersterem angeführt, dafs das Harz bei 80° erweiche und bei 105 bis 120° unter beginnender Zersetzung schmelze; auch diese Eigenschaften zeigte das zunächst geprüfte alte Harz. Johnston hat daher bei der Anwendung von 176° schon teilweise Zersetzungsprodukte untersucht.

Die Elementaranalyse ergab:

I.	0,2275 g	gaben	0,65575 CO^2	= 0,17884 C	= 78,60	Proz.
		und	0,22635 H^2O	= 0,02515 H	= 11,05	„
II.	0,22525 g	gaben	0,6490 CO^2	= 0,177 C	= 78,58	„
		und	0,2240 H^2O	= 0,0249 C	= 11,05	„

Eine zweite Sorte Mastix war von Brückner u. Lampe in bester, frischer Ware bezogen worden und bestand aus völlig durchsichtigen, glasglänzenden Kugeln von hellgelber Farbe ohne jede pulverige Decke; das Harz war weich und besafs nur ein spez. Gewicht von 1,068.

Es wurden verschiedene Proben der Elementaranalyse unterworfen:

III.	0,2574 g	gaben	0,7420 CO^2	= 0,20236 C	= 78,61	Proz.
		und	0,4262 H^2O	= 0,02736 H	= 10,63	„
IV.	0,2228 g	gaben	0,65295 CO^2	= 0,17808 C	= 79,93	„
		und	0,2142 H^2O	= 0,0238 H	= 10,68	„
V.	0,2400 g	gaben	0,6979 CO^2	= 0,1903 C	= 79,30	„
		und	0,2240 H^2O	= 0,0249 H	= 10,375	„

Die Zusammenstellung dieser Analysen ergibt zwei verschiedene Mischungen:

	I.		II.		III.		IV.		V.		Schroetter.
C =	78,60	—	78,58	—	78,61	—	79,93	—	79,30	—	78,91
H =	11,05	—	11,05	—	10,63	—	10,68	—	10,38	—	10,42
O =	10,35	—	10,37	—	10,76	—	9,39	—	10,32	—	10,67

Die drei ersten Analysen stimmen sehr gut mit derjenigen von Schroetter überein, I und II betreffen alten Mastix, III, IV, V sind verschiedene Proben von neuer Ware, IV und V enthalten 1 Proz. C mehr, dagegen schliefst sich III der ersten Analyse des alten Harzes an. Bezieht man diese Ergebnisse auf Formeln, anpassend der Terpenformel $C^{10}H^{16}$, so stimmen dieselben mit

	$C^{10}H^{17}O$	oder	$C^{10}H^{16}O$	und IV, V mit	$C^{10}H^{15}O$
C =	78,43	„	78,95	„	79,47
H =	11,11	„	10,52	„	9,93
O =	10,46	„	10,53	„	10,60

Der Unterschied ist jedenfalls ein sehr unwesentlicher von früher und jetzt untersuchten Sorten und schliefst sich alsbald den bekannten Formeln an, welche sich bei den Terpenen ausgedehnt beobachten lassen. Auch die von Johnston erhaltenen Zahlen und Formeln reihen sich alsbald hier an, wenn man die letzteren teilt oder entsprechend ausdrückt. Man wird demnach den rohen Mastix $C^{10}H^{16}O$ bezeichnen müssen und zufügen, dass Schwankungen in dem Wasserstoff auf und ab beobachtet wurden.

Wie schon besprochen, wurden diese Untersuchungen durch Verwendung des Mastix als Kitt bei optischen Instrumenten veranlafst, wobei es sich ergeben hatte, dafs der rohe Mastix nur in den inneren Teilen die notwendige Güte und Reinheit besitze, so dafs derselbe so frisch und klar ausgesucht wurde, wie er nur zu erlangen war. Um nichts zu übersehen, wurde noch auf etwaige Anwesenheit von Stickstoff, Phosphor und Schwefel geprüft, jedoch die Abwesenheit derselben erwiesen.

Das Verhalten gegen Alkohol scheidet Alpha- und Betaharz; Äther löst den Mastix so gut wie vollständig auf, Benzin gestattet jedoch die Scheidung der beiden Harze noch leichter und vollständig und läfst sich ebenso leicht wieder entfernen, was bei Alkohol und Äther nicht der Fall ist, da diese hartnäckig zurückgehalten werden, und Johnston kochte deshalb das mit Alkohol behandelte Harz längere Zeit mit Wasser, um die letzten Reste zu beseitigen, wodurch allerdings auch andere Veränderungen bewirkt werden konnten. Durch längeres Trocknen beseitigt man etwa zurückgehaltenen Alkohol und Äther voll-

ständig, sogar, um höhere Wärme zu vermeiden, schon bei 100°, wobei sich, besonders bei dem Äther, das Harz oft stark aufbläht, während das Benzin ruhig vertrocknet.

Der in Benzin unlösliche Teil löst sich leicht in starkem Alkohol und zeigt sich bei der Behandlung des gepulverten Mastix mit Benzin als fadenziehende Masse, wie sie bei dem Mastix von je beobachtet wurde. Die Menge der in Benzin löslichen Teile war bei dem alten und neuen Mastix sehr verschieden.

Benzin löst von dem alten bestäubten Mastix nur 66 Proz. auf, von dem neuen 90 Proz.

Der in Benzin lösliche Teil des alten Mastixharzes ergab bei der Untersuchung:

I. 0,2095 g	gaben 0,6015 CO^2	= 0,164045 C	= 78,3 Proz.
	und 0,2020 H^2O	= 0,02244 H	= 10,72 „
II. 0,2105 g	gaben 0,6035 CO^2	= 0,1646 C	= 78,19 „
	und 0,2045 H^2O	= 0,0227 H	= 10,78 „

Die Untersuchung des in Benzin löslichen Teiles des neuen Harzes erwies:

III. 0,257 g	gaben 0,735 CO^2	= 0,2005 C	= 78,0 Proz.
	und 0,2363 H^2O	= 0,02625 H	= 10,25 „
IV. 0,226 g	gaben 0,6485 CO^2	= 0,1763 C	= 78,0 „
	und 0,209 H^2O	= 0,0232 H	= 10,3 „

Demnach wurden gefunden:

	altes Harz	neues Harz
C =	78,30 — 78,19	78,00 — 78,00
H =	10,72 — 10,78	10,25 — 10,30
O =	10,98 — 11,03	11,75 — 11,70

Die hiermit zu vergleichenden berechneten Formeln würden sein:

	$C^{10}H^{16}O$	$C^{10}H^{17}O$	$C^{10}H^{18}O$	$C^9H^{14}O$	$C^9H^{15}O$
C	78,95	78,43	77,92	78,26	77,70
H	10,52	11,11	11,69	10,15	10,79
O	10,53	10,46	10,39	11,59	11,51

Die beiden letzten Formeln von $C^9H^{14}O$ und $C^9H^{15}O$ sind von $C^{10}H^{16}O$ und $C^{10}H^{17}O$ um je CH^2 verschieden, jedoch läfst sich diese Verschiedenheit auch weit geeigneter so erklären, dafs Gemenge der Körper $C^{10}H^{16}O$ und eine höhere Oxydation, auf die wir später kommen,

z. B. $C^{10} H^{16} O^2$, vorliegen; so entspricht die Zusammensetzung $6 C^{10} H^{16} O + C^{10} H^{16} O^2$ der prozentischen Zusammensetzung von

C — 77,78
H — 10,36
O — 11,86,

welche sehr gut in Einklang zu bringen ist, und so werden sich bei derartigen Verschiedenheiten leicht passende Zahlen und Formeln finden lassen.

Der in Benzin unlösliche, in Alkohol lösliche Teil des Mastixharzes ergab folgende Analysen:

Altes Harz.

Die alkoholische Lösung wurde verdunstet und der Rückstand längere Zeit, zuletzt bei 120° C, getrocknet.

I. 0,2125 g gaben 0,476 CO^2 = 0,1298 C = 61,82 Proz.
und 0,1483 $H^2 O$ = 0,0165 H = 7,76 „

Neues Harz.

II. 0,287 g gaben 0,6925 CO^2 = 0,1889 C = 65,82 Proz.
und 0,2140 $H^2 O$ = 0,0238 H = 8,29 „
III. 0,221 g gaben 0,5347 CO^2 = 0,1451 C = 65,65 „
und 0,1670 $H^2 O$ = 0,01855 H = 8,39 „

Die spirituöse Lösung beider Harzreste reagierte sauer, während das Harz selbst ohne wesentliche Säurereaktion war.

I. Gefunden	Berechnet	II. — III. Gefunden	Berechnet
C = 61,82	C^{10} = 61,53	C = 65,82 — 65,65	C^{10} = 65,57
H = 7,76	H^{15} = 7,69	H = 8,29 — 8,39	H^{15} = 8,74
O = 30,42	O^4 = 30,78	O = 25,89 — 25,96	O^3 = 25,69.

Die Erklärung der Vorgänge, um ein Betaharz zu bilden, liegt danach einfach in der Oxydation des ursprünglichen frischen Harzes. Die Einwirkung bei dem langen Lagern des Mastix hatte 33 Proz., bis zu $C^{10} H^{15} O^4$, oxydiert, während im frischen Harz erst 10 Proz., bis zu $C^{10} H^{15} O^3$, oxydiert waren.

Die Zusammensetzung des Mastixharzes führte zu den Formeln $C^{10} H^{15} O$, $C^{10} H^{16} O$, $C^{10} H^{17} O$; es kann daher einfache Aufnahme von Sauerstoff stattgefunden haben oder gleichzeitig Oxydation von H:

$$C^{10} H^{17} O + 3 O = C^{10} H^{15} O^3 + H^2 O \text{ u. s. w.}$$

Sobald der in Benzin lösliche Teil des Harzes eingetrocknet längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt ist, wird er in den oberen Teilen rissig, spröde, endlich erscheint auch der weifse pulverige Überzug und bei der wiederholten Behandlung mit Benzin hinterbleibt in sehr verschiedener Menge, je nach der Dauer und der Stärke der Oxydation, wieder der in Benzin unlösliche Teil, so dafs man auch da diesen Vorgang genau verfolgen kann.

Mit den hier erhaltenen Ergebnissen der Untersuchung des Mastixharzes stimmen die früheren sehr gut überein, sowohl die früher schon erwähnte Analyse des Mastixharzes von Schroetter, wie die zahlreichen Analysen von Johnston für Mastixharz, welches durch Kochen mit Wasser von dem geringen Gehalte an ätherischem Öle u. s. w. befreit war. Johnston stellte auch Blei- und Silbersalze des Alphaharzes dar; der hierbei für das Harz gebrauchten Formel $C^{40} H^{31} O^{4}$, d. h. nach jetziger Schreibweise: $C^{20} H^{31} O^{2}$, um 1 At. H erhöht, was hier ohne Bedeutung ist, liegt demnach die Formel $C^{10} H^{16} O$ zu Grunde, welche sogar für das geschmolzene Harz, welches in kaltem Alkohol löslich war, berechnet wird. Die dann weiter erhaltenen, teilweise durch höhere Wärme veränderten, Proben geben die Formeln:[1])

$$C^{40} H^{31} O^{4},\ C^{40} H^{30} O^{4},\ C^{40} H^{33} O^{3},\ C^{40} H^{30} O^{5},\ C^{40} H^{33} O^{3},$$

d. h. genau dieselben bald höher bald niederer oxydierten Harze, wie sie in dieser Arbeit ebenfalls erhalten wurden.

Die sogenannten Modifikationen des Mastixharzes lassen sich demnach sehr leicht auf Einwirkung der Luft zurückführen und zeigen, dafs die Harze wie die ätherischen Öle rasch oxydierbar sind, während man sie früher für weit widerstandsfähiger hielt. Wahrscheinlich lassen weitere Untersuchungen auch hier bei den Harzen eine grofse Vereinfachung zu, wie sie namentlich von O. Wallach für die ätherischen Öle schon nachgewiesen wurde. Die verschieden löslichen Harze, deren bedeutende Schwankung in der Menge längst bekannt ist, sind Veränderungen, meist Oxydationen, der zu Grunde liegenden einfacheren Harze, in vielen Fällen ebenfalls des Terpens. Die vorliegenden Untersuchungen wurden von Herrn Stud. pharm. Klemm ausgeführt und dehnten sich endlich auch noch auf einen anderen Versuch der trockenen Destillation aus. Schroetter erhielt dabei saure Dämpfe und fand Essigsäure.

---

[1]) $C = 6,\ O = 8.$

Bei dem hier ausgeführten Versuche wurde bei der Destillation von frischem Harz überhaupt keine saure Reaktion beobachtet, bei älterem nur eine sehr schwache; es traten bald weifse Dämpfe auf unter Abspaltung von Wasser, und verdichteten sich theerige, brenzlich riechende Flüssigkeiten, dunkel gefärbt und stark fluorescierend. Zurück blieb eine schwammige, poröse Kohle.

Bei der nochmaligen Destillation des Theeres wurden abermals Abspaltungen von Wasser, Öle von hellgelber bis dunkelgrüner Farbe erhalten und begann die Destillation schon bei 75^0, sich bis 350^0 steigernd.

Das erste zwischen 75 bis 120^0 übergehende Destillat betrug nur wenig, war fast farblos und besafs einen Siedepunkt von 108^0.

0,209 g gaben 0,562 CO^2 = 0,1533 C = 73,35 Proz.
und 0,202 H^2O = 0,0224 H = 10,71 „

Das zweite folgende Destillat von gelber Farbe, bis 250^0 erhalten, zeigt einen Siedepunkt von 220^0.

0,1905 g gaben 0,5485 CO^2 = 0,1495 C = 78,47 Proz.
und 0,203 H^2O = 0,0225 H = 11,81 „

Das zuletzt erhaltene Destillat von 350^0 Siedepunkt sah dunkelgrün aus. Sämtliche Destillate besafsen einen an Thymian, Lavendel oder Rosmarin erinnernden Geruch, nicht oder nur wenig an Mastix erinnernd.

0,2367 g des bei 350^0 siedenden Öls ergaben

0,718 g CO^2 = 0,195 C = 82,38 Proz.
und 0,2085 H^2O = 0,0231 H = 9,76 „

Eine genauere Trennung dieser Öle konnte nicht bewerkstelligt werden und sämtliche Destillate erwiesen bei der Behandlung mit Natrium Gehalt an Sauerstoff. Erhalten wurden hiernach

	I. Siedepunkt 108^0	II. Siedepunkt 220^0	III. Siedepunkt 350^0
C =	73,35	78,47	82,38
H =	10,71	11,81	9,76
O =	15,94	9,72	7,86.

Die Destillate werden demnach mit der steigenden Siedewärme immer reicher an Kohlenstoff, ärmer an Sauerstoff.

Bezieht man diese Analysen auf Formeln mit der Kohlenstoffzahl 10 = C^{10}, so erhält man folgende Vergleiche:

I.	Gefunden	II.	Gefunden	III.	Gefunden
$C^{30} = 73,35$	$73,47$	$C^{30} = 78,43$	$78,47$	$C^{40} = 82,20$	$82,38$
$H^{50} = 10,71$	$10,20$	$H^{51} = 11,11$	$11,81$	$H^{56} = 9,59$	$9,76$
$O^{5} = 15,94$	$16,33$	$O^{3} = 10,46$	$9,72$	$O^{3} = 8,21$	$7,86$
Siedepunkt	108^0		220^0		350^0

Die Formel $C^{30} H^{51} O^3$ ist $C^{10} H^{17} O$ verdreifacht; das von Wallach Terpineol benannte Öl besitzt einen Siedepunkt von 215 bis 218^0 oder nach Weber[1]) 205 bis 220^0 und die Formel $C^{10} H^{18} O$, was einem prozentischen Gehalte von 77,92 C und 11,69 H entspricht. Den Formeln $C^{10} H^{16} O$, $C^{10} H^{17} O$ und $C^{10} H^{18} O$ entspricht jedoch auch das rohe Mastixharz an und für sich.

Der Versuch der trockenen Destillation wurde nicht weiter verfolgt und war zu wenig Material erhalten worden, um Ablenkung des Lichtes u. s. w. festzustellen, dagegen wurde das Verhalten gegen das Refraktometer von Abbe festgestellt und gefunden:

Siedepunkt	Brechungsexponent	Dispersion
120—150^0	1,455	$39,3^0$
150—200^0	1,467	$38,5^0$
200—250^0	1,497	$37,3^0$
250—300^0	1,519	$36,3^0$

Der Brechungsexponent steigt mit dem Kohlenstoff und gleichlaufend fällt die Dispersion.

Weitere Versuche müssen das Verhalten des Mastixharzes und der Produkte der trockenen Destillation zu anderen Reagentien feststellen; die hier gestellte Aufgabe der Erforschung der Umänderungen bei längerem Liegen des Mastix ergibt die Oxydation desselben.

Das Laboratorium des Goldmachers Kohlemann zu Bayreuth 1680.

Von Alb. Schmidt, Apotheker in Wunsiedel.

Als der Bergbau im Fichtelgebirge durch die Wirren des 30jährigen Krieges den Hauptstofs erhalten hatte, die Schachte und Stollen verfallen, die Werke ersoffen, nicht selten in rohem Übermute von den

---

[1]) Annalen der Chemie 238 p. 108.

Soldaten zerstört worden waren, da kamen die Markgrafen von Bayreuth, denen als Beherrschern der Gegend es nimmer gelingen wollte, die uralten Gold- und Zinnseifenwerke wieder auf die Höhe zu bringen, auf den schönen Gedanken, das Gold, das man sonst mühsam aus der Erde holte, sich machen zu lassen. Abenteuernde Ausländer fanden zuvorkommende Aufnahme in Bayreuth, wurden aber, wenn sich ihre Unfähigkeit herausstellte, ohne Gnade des Landes verwiesen. Nur Einem gelang es, festen Fuſs zu fassen; es war ein Liefländer, Baron Christ. Wilhelm von Kohlemann, der es verstand, sich das unbedingte Vertrauen des Markgrafen Christian Ernst (1655—1712) und seiner Gemahlin, der Prinzessin Sofie Luise, zu erwerben. Letztere lieſs ihm in dem Dorfe Heinersreuth bei Bayreuth 1678 ein Laboratorium Chymicum erbauen und einrichten, von dessen reicher und solider Ausstattung uns eine Handschrift im oberfränkischen Kreisarchive, die das 1680 aufgenommene Inventar enthält, Zeugnis gibt. Das Laboratorium enthielt gegen 1050 Gegenstände, darunter 92 gläserne Retorten, 148 Kolben, überhaupt 415 Gefäſse aus Glas, dann eine reiche Auswahl eiserner Geräte, wie Zangen, Gewichte, Scheren, Amboſs u. s. w., ferner Sanduhren, Siebe u. s. f., nur Sachen, die zweckentsprechend und passend waren. Die lange Liste dieser Gegenstände gestattet zwar einen Einblick in die innere Einrichtung der Werkstätte, bietet aber sonst wenig Interessantes. Bemerkenswerter sind die Materialien, welche sich nach dem gewaltsamen Tode Kohlemanns vorfanden. Es waren in dem Laboratorium aufgespeichert:

2 Fäſslein Bleierz,
20 Centner ganzes Blei,
3 Centner $6^1/_2$ Pfund gestoſsenes Miner. Antimon,
$21^1/_2$ Pfund geschmolzenes Antimon,
4 Pfund Antimon. crud.,
$28^1/_2$ Pfund Quecksilber und Mercur. sublim.,
2 Lot destill. Grünspan,
2 Pfund Magneteisen,
$18^1/_2$ Lot Blutstein,
2 Lot Borax,
2 Pfund Auripigment,
2 Pfund 4 Lot Weinstein,
12 Pfund gem. Vitriol,
1 Centner Flintenrost,

17 Pfund Alum. plumos.,
15 Lot Silbertalg,
3 Lot Perlmutter,
6 Lot Mennige,
$^1/_2$ Lot Fraueneis,
6 Pfund Sal Alcali,
5 Lot Achatstein,
1 Pfund 18 Lot Kölnisches Salz,
9 Pfund Hausenblase,
28 Lot Goldtalg,
$9^1/_2$ Lot Korallenabgang,
$1^1/_2$ Pfund Granaten,
27 Lot Kobalt,
17 Pfund geschlagenes Messing,
9 Pfund Salmiak,
65 Pfund weiſses Arsenikum,
20 Pfund roter Galmei,
7 Pfund 8 Lot weiſser Galmei,
$1^1/_2$ Pfund weiſser Bimsstein,
2 Pfund gebrannte Kreide,
1 Pfund Wismut-Erz,
2 Pfund gelber Bolus,
1 Pfund Rad. Curcumae,
30 Lot grüner Talg,
15 Lot weiſser durchsichtiger Talg,
18 Lot Zink,
$1^3/_4$ Pfund calcin. Alaun,
1 Pfund 12 Lot Schwefel,
50 Pfund Chalcedon-Stein.

So das Material, das dem Alchimisten zur Verfügung stand, der gewiſs an seine Kunst geglaubt hat, aber nach Art seiner Zeit im Nebel tappte. Bei der Menge der vorhandenen Antimon- und Bleiverbindungen, und andrerseits der Reduktionsmittel, wird es ihm wohl gelungen sein, dem begierigen fürstlichen Paare glänzende Reguluse vorzuführen. Kohlemann war ein bewanderter Medikus seines Zeichens und ein gewandter Mensch, dem es gelang, sich rasch in die Gunst von Serenissimus zu setzen. Er wurde Oberpräsident, erster Minister und Geheimrat und erhielt in einer 1679 aufgestellten Rangliste den ersten

Platz. Dies scheint sein Unglück gewesen zu sein, man wurde ihm aufsässig, fand, dafs er nicht leisten konnte, was er versprochen, und brachte ihn, um genauer kontrollieren zu können, nach der bayreuther Festung Plassenburg. Von hier entkam er in dem Kleide eines Soldaten, wurde aber in einem nahen Franziskanerkloster aufgegriffen, in Kulmbach prozessiert und gehängt. Prinzessin Sofie Luise hatte ihm zwar Pardon erwirkt, die Nachricht kam aber zu spät, Kohlemann war bereits stranguliert, in demselben Rocke, den er bei seiner Flucht getragen hatte. Ein Herr Pitteling von Bayreuth erwarb, vielleicht um sich privatim auf die Goldmacherei zu legen, das Inventar des Laboratoriums, das bald verfiel.

Über die Bestimmung des spez. Gewichts fester Körper in grösseren Mengen.

Von Dr. O. Kleinstück in Zwätzen bei Jena.

Bekanntlich kann man das spez. Gewicht fester Körper mittels des Pyknometers bestimmen, indem man ermittelt, wie viel das Instrument sowohl mit Wasser allein, als auch mit Wasser und dem darin befindlichen Körper von bekannter absoluter Schwere wiegt. Soviel mir bekannt ist, hat man diese Methode bisher nur für kleine Körpermengen benutzt. Es liegt nahe, dem Pyknometer eine gröfsere räumliche Ausdehnung zu geben und die an und für sich so einfache Methode einer allgemeineren Anwendbarkeit fähig zu machen.

Man kann sich — wie ich mich durch zahlreiche Versuche überzeugt habe — als Pyknometer eines einfachen Glascylinders mit abgeschliffenem Rande bedienen, der mit einer runden, mattgeschliffenen Glasplatte bedeckt wird.

Ein derartiges Pyknometer vereinigt mit einem genauen Abschlufs zugleich die Eigentümlichkeit, dafs die darin zu wägenden Körper jede beliebige Gröfse und Form besitzen und mit der Hand von anhaftenden Luftblasen befreit werden können.

Zu meinen Versuchen diente mir eine feine Wage, welche bei 3,5 kg Belastung noch ein Decigramm anzeigte. Da mir indes dieses Instrument nur vorübergehend zur Verfügung stand und die Dimensionen desselben eine Benutzung gröfserer Cylinder nicht gestatteten, so war

ich genötigt, einen grofsen Teil der Wägungen auf einer einfachen Tafelwage auszuführen, die bei 5 kg Belastung 1 g Übergewicht angab, bei subtiler Behandlung aber auch noch Decigramme anzeigte, freilich nicht mit derselben Sicherheit wie die feine Wage.

Als Pyknometer benutzte ich zwei Glascylinder von circa 17 bezw. 18 cm Höhe und 10,5 bezw. 13,5 cm Durchmesser im Lichten. Gröfsere Cylinder würden die Tragfähigkeit der Wagen überschritten haben. Im Prinzip steht natürlich ihrer Anwendung nichts entgegen, sie gestatten vielmehr bei hinreichender Empfindlichkeit der Wage eine noch gröfsere Genauigkeit. Dafs das Gefäfs auch eine andere Gestalt als die des Cylinders besitzen kann und dafs man in Gröfse und Form sich nach den gegebenen Bedingungen richten wird, versteht sich wohl von selbst.

Bei der Ausführung des Versuchs nimmt man das Füllen des Cylinders mit Wasser und das Bedecken mit der Glasplatte am einfachsten unter Wasser in einem hinreichend geräumigen Gefäfse vor. Dann ist es auch der ungeübten Hand leicht, selbst die kleinsten Luftblasen zu vermeiden. So notwendig die Abwesenheit derselben ist, so leicht überzeugt aber auch ein Blick davon, ob diese Bedingung erfüllt ist. Wünscht man das Füllen nicht innerhalb der Flüssigkeit vorzunehmen — dies kann z. B. der Fall sein, wenn man anstatt Wasser Spiritus anwenden mufs und in dem Verbrauch desselben sparsam sein will —, so giefst man den Cylinder bis zum Ueberlaufen vorsichtig voll und legt die Platte auf. Da der Arbeitstisch meist nie vollständig horizontal steht, so bilden sich gewöhnlich Blasen, die nach dem höchsten Punkt des Randes wandern. Man zieht deshalb die Platte etwas zurück, so dafs die Blasen mit der Luft durch einen engen Spalt in Berührung treten, giefst durch denselben die Flüssigkeit ein und schiebt die Platte wieder über den Rand. Dafs man, wenn der Cylinder samt dem darin befindlichen Körper mit Flüssigkeit gefüllt wird, auf geeignete Weise — in vielen Fällen am besten mit der Hand — die adhärirenden Luftblasen entfernt, wurde schon oben erwähnt. In keinem Falle unterlasse man aber, vor den Wägungen den Cylinder auf das sorgfältigste abzutrocknen.

Körper, welche leichter sind als Wasser, können wegen des hydrostatischen Auftriebes die Platte leicht abheben. Um dies zu verhindern, mufs man diese leichten Stoffe auf irgend eine Weise zwingen, unter Wasser zu bleiben, etwa so, dafs man eine Glasplatte, ein Stück Metall

oder dergleichen von hinreichender Gröfse und Schwere gleichzeitig in den Cylinder versenkt. Ist dennoch ein Emporsteigen des Körpers zu befürchten, so kann man leicht auf folgende Weise zum Ziele gelangen: Man nimmt ein gewöhnliches, nicht zu leichtes Glas, etwa ein grofses Wasserglas, welches etwas enger und niedriger ist als der Hohlraum des Cylinders, bringt den gewogenen Körper hinein, stellt es in ein geräumiges mit Wasser gefülltes Gefäfs, entfernt mit der Hand alle Luftblasen, indem man gleichzeitig den Körper am Aufsteigen hindert, füllt nun auch den Cylinder unter Wasser und bringt das den Körper enthaltende Einsatzgefäfs so in den Cylinder, dafs es verkehrt, mit dem Boden nach oben, darin steht. Dann bedeckt man mit der Glasplatte und verfährt wie oben angegeben. Dafs die zum Versenken der leichten Stoffe benutzten Gegenstände, seien es Glasplatten, Metalle oder Einsatzgefäfse, auch dann im Cylinder bleiben müssen, wenn derselbe mit Wasser allein gewogen wird, liegt auf der Hand; denn sie sind gewissermafsen als integrierende Bestandteile desselben zu betrachten.

Hat man Stoffe zu untersuchen, welche im Wasser löslich sind oder welche darin irgend eine Veränderung erleiden, so mufs man natürlich eine andere Flüssigkeit benutzen; die Natur derselben ist dann bestimmend für die etwaigen Mafsregeln, welche bei dem Versuch zu treffen sind. Während z. B. bei Benutzung von Wasser die Temperaturveränderungen innerhalb der Versuchsdauer meist ohne wesentlichen Einflufs auf das Resultat sind, müssen dieselben bei Anwendung von Spiritus genau beobachtet und der einfacheren Rechnung wegen womöglich vermieden werden; denn der Alkohol besitzt einen weit gröfseren Ausdehnungskoëfficienten und eine geringere spez. Wärme als das Wasser.

Es folgen nun als Belege einige auf der feinen Wage ausgeführte Bestimmungen des spez. Gewichts verschiedener Körper. Um einen vorläufigen Überblick über die Fehlergrenzen der Methode zu gewähren, sind von ein und demselben Körper stets zwei Bestimmungen ausgeführt worden. Der Körper selbst wurde dabei nur einmal gewogen, wenn beim Abtrocknen Gewichtsverluste zu befürchten waren. Nach der ersten Wägung des Körpers im Wasser wurde dasselbe ausgegossen, der Cylinder von neuem gefüllt und wieder gewogen. Da man das spez. Gewicht auf Wasser von 4^0 zu beziehen pflegt, so sind gleichzeitig die Wassertemperaturen angegeben, bei welchen die Versuche angestellt wurden.

Um die Brauchbarkeit der Methode darzuthun, ist es vor allem notwendig, zu zeigen, dafs der Verschlufs des Cylinders hinreichend

genau ist. Zu dem Zwecke wurde der kleine Cylinder dreimal hintereinander mit Wasser gefüllt und nach dem Bedecken und Abtrocknen auf der feinen Wage gewogen. Die Resultate waren folgende:

I. 2566,0

II. 2566,0

III. 2566,0

Temperatur des Wassers 16°,5 C.

a	b		c		a + b — c		$\frac{a}{a+b-c}$	
Name des Körpers und absolutes Gewicht	Cylinder + Wasser		Cylinder + Körper + Wasser		Gewicht des verdrängten Wassers		Spez. Gewicht	
	bei t°	reduciert auf 4°	bei t°	reduciert auf 4°	bei t°	reduciert auf 4°	ohne Berücksichtigung d. Temp.	reduciert auf 4°
Stabeisen		[1]		[1]		[1]		
I } 1016,4	2565,5 t=17°,5	2567,3	3450,2 t=16°,3	3451,6	131,7	132,1	7,7176	7,6942
II			3450,0 t=17°,2	3451,6	131,9	132,1	7,7058	7,6942
Ein altes Kilogrammstück								
I } 999,7	2565,0 t=20°,5	2567,6	3395,0 t=20°,5	3397,4	169,7	169,9	5,8916	5,8840
II	2565,1 t=20°,2	2567,6	3395,0 t=20°,5	3397,4	169,8	169,9	5,8875	5,8840
Bleiglas in Stücken								
I } 990,1	2565,2 t=19°,2	2567,5	3300,4 t=19°,2	3202,3	254,9	255,3	3,8843	3,8782
II	2565,1 t=19°,9	2567,6	3300,3 t=19°,8	3202,4	254,9	255,3	3,8843	3,8782
Glas in Stücken								
I } 1097,5	2565,2 t=19°,5	2567,6	3271,6 t=19°,6	3273,3	391,1	391,8	2,8062	2,8015
II	2565,1 t=19°,4	2567,5	3271,4 t=19°,6	3273,1	391,2	391,9	2,8055	2,8003
Japan. Wachs								
I 242,6	2565,2 t=19°,3	2567,5	2565,4 t=19°,2	2567,3	242,4	242,8	1,0008	0,9992
II 242,6	2565,1 t=19,°6	2567,5	2565,1 t=19°,5	2567,1	242,6	243,0	1,0000	0,9984

[1]) Die zweiten Decimalstellen sind bei der Reduktion und Berechnung berücksichtigt worden.

a	b		c		a + b — c		$\frac{a}{a+b-c}$	
Name des Körpers und absolutes Gewicht	Cylinder + Wasser		Cylinder + Körper + Wasser		Gewicht des verdrängten Wassers		Spez. Gewicht	
	bei t°	reduciert auf 4°	bei t°	reduciert auf 4°	bei t°	reduciert auf 4°	ohne Berücksichtigung d. Temp.	reduciert auf 4°
Carnauba-Wachs	+ Versenkungsglas		+ Versenkungsglas					
I 262,7	2746,1 t=20°,7	2748,7	2715,0 t=20°,8	2717,2	293,8	294,2	0,8942	0,8929
II 262,7			2715,1 t=21°,0	2717,3	293,7	294,1	0,8945	0,8932
Ozokerit	+ Versenkungsschale		+ Versenkungsschale					
I 229,2	2588,8 t=19°,0	2591,0	2564,5 t=18°,2	2566,1	253,5	254,1	0,9041	0,9021
II 229,2	2588,7 t=19°,2	2589,9	2564,4 t=18°,7	2566,1	253,5	254,0	0,9041	0,9024

Die vorstehenden Angaben zeigen, dafs die Methode gut übereinstimmende Resultate liefert und unter Voraussetzung empfindlicher Wagen von grofser Tragfähigkeit auch für wissenschaftliche Zwecke geeignet ist.

Für praktische Zwecke wird schon eine gute Tafelwage in vielen Fällen ausreichen. Die Ergebnisse, welche ich mit einer derartigen oben näher bezeichneten Wage erhalten habe, lasse ich hier folgen. Von ein und demselben Körper wurden ebenfalls je zwei Bestimmungen ausgeführt. Absichtlich wurden Stoffe verschiedenster Art als Versuchsobjekte gewählt. Eine Reduktion des spez. Gewichts auf 4° C. schien hier überflüssig, nur bei der Benutzung von Spiritus machte sie sich notwendig.

a	b	c	a + b — c	$\frac{a}{a+b-c}$
Name des Körpers und absolutes Gewicht	Cylinder + Wasser	Cylinder + Körper + Wasser	Gewicht des verdrängten Wassers	Spez. Gewicht
Stabeisen	(klein. Cylinder)			
I 1016,0	2565,0	3449,3	131,7	7,7144
II 1016,0	2565,5	3449,0	132,5	7,6678

a	b	c	a + b — c	$\frac{a}{a+b-c}$
Name des Körpers und absolutes Gewicht	Cylinder + Wasser	Cylinder + Körper + Wasser	Gewicht des verdrängten Wassers	Spez. Gewicht
Ein grofses Becherglas	(grofser Cylinder)			
I 464,5	4271,0	4548,0	187,5	2,4774
II 464,5	4270,5	4548,0	187,0	2,4840
Kartoffeln				
I 1021,8	4272,5	4372,3	922,0	1,1082
II 1022,2	4272,5	4371,7	922,5	1,1080
Gelbes Wachs, roh	+ Einsatzglas	+ Einsatzglas		
I 523,3 (mehrere Stücke)	4549,0	4532,0	540,3	0,9691
II 449,0 (ein Stück weniger wie b. I.)	4548,0	4534,0	463,0	0,9698
Butter	+ Einsatzglas	+ Einsatzglas		
I } 503,2	4562,5	4537,5	528,2	0,9527
II }		4537,0	528,7	0,9518
Gerste	Spiritus für Wasser			
I 500,0	3832,0 t = 14°,3	4005,0 t = 14°,3	327,0[1])	1,2698
II 500,0 (neue Probe)	3833,0	4006,0	327,0[2])	1,2704

Eine wasseranziehende Einwirkung des Weingeistes konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden; erst eine grössere Versuchsreihe mufs entscheiden, ob sich Spiritus für den angegebenen Zweck eignet oder ob nicht eine andere Flüssigkeit vorzuziehen ist.

---

[1]) Spez. Gewicht des Alkohols = 0,8304, mithin wiegt das dem verdrängten Spiritus gleiche Volumen Wasser

$$\frac{327}{0,8304} = 393,78 \text{ g.}$$

[2]) Spez. Gewicht des Alkohols = 0,8308, mithin wiegt das dem verdrängten Spiritus gleiche Volumen Wasser

$$\frac{327}{0,8308} = 393,60 \text{ g.}$$

Ein Überblick über die mitgeteilten Resultate zeigt, dafs die spez. Gewichte leichter Körper viel genauer miteinander übereinstimmen als die schweren Körper. So weichen z. B. die Zahlen für Kartoffeln nur um 2 Einheiten in der 4. Decimale, die für Eisen schon um mehr als 4 Einheiten in der 2. Decimale von einander ab; selbst mit der feinen Wage ist das spez. Gewicht des Eisens nicht bis auf die 3. Decimale genau zu ermitteln und auch die Reduktion des spez. Gewichts auf 4^0 beeinflufst das Resultat weit mehr als bei leichten Körpern. Diese Verschiedenheiten liegen nicht an der Methode, sondern sie sind eine mathematische Notwendigkeit, die in dem Begriff „spez. Gewicht“ begründet ist. Es dürfte deshalb nicht überflüssig sein, durch eine einfache Betrachtung die Grenzen der Genauigkeit allgemein festzustellen, welche bei der Bestimmung des spez. Gewichts erreicht werden können.

Gehen wir von ganz konkreten Fällen aus und nehmen an, dafs verschiedene Körper von den spez. Gewichten 1, 2, 3, 4 u. s. f. gegeben sind und dafs je 1000 g zur Bestimmung verwendet werden sollen. Stellen wir sodann ein für allemal die Frage: „Welche Änderung im spez. Gewicht bringt eine Wägungsdifferenz von 1 g der verdrängten Wassermenge hervor?“, so ergibt sich folgendes:

Ein Körper vom spez. Gewicht 1 verdrängt eine gleich schwere Wassermenge, im vorliegenden Falle also 1000 g. 1 g Wasser repräsentiert mithin eine Einheit in der 3. Decimale.

Besitzt der Körper das spez. Gewicht 2, so wiegt die verdrängte Wassermenge 500 g. Diese 500 g stellen also 2000 Tausendel dar, 1 g ist demnach der 500. Teil davon oder 0,004.

Wir sagen, ein Körper hat das spez. Gewicht 3, wenn die verdrängte Wassermenge $1/3$ seines Gewichts, also hier 333,3 . . g, beträgt. Da diese 333,3 . . g den Wert von 3000 Tausendeln repräsentieren, so besitzt 1 g den Wert von 9 Tausendeln oder $9 = 3 \cdot 3$ Einheiten in der 3. Decimale. Setzen wir diese Betrachtung fort, so finden wir ganz allgemein, dafs beim spez. Gewicht s unter den oben gestellten Bedingungen 1 g Wasser s^2 Einheiten in der 3. Decimale beträgt. Für $s = 7$ würde also 1 g schon eine Abweichung von 0,049, für $s = 20$ aber bereits ein Fehler von 0,400 im spez. Gewichte sein. Für $s = \frac{1}{2}$ dagegen beträgt 1 g nur $\frac{1}{4}$ Einheit in der 3. Decimale oder 0,00025. Es ist also ganz natürlich, wenn wir bei den schweren Körpern jene

Übereinstimmung in der spez. Schwere vermissen, welche die leichten in so hohem Grade auszeichnet.

Ohne weiteres ist ersichtlich, dafs mit dem absoluten Gewichte des zu untersuchenden Körpers auch die Genauigkeit im spez. Gewichte zunimmt. Doch ist dieser im einfachen Verhältnis fortschreitende Vorteil, den man bei spezifisch schweren Körpern benutzen kann, nicht im Stande, die vorhin erwähnte nach Quadraten wachsende Ungenauigkeit auszugleichen, ganz abgesehen davon, dafs die Tragfähigkeit der Wage meist bald eine Grenze setzt.

Dafs die Flüssigkeit, in welcher man den Körper wägt, ebenfalls von Einflufs auf das Resultat ist und dasselbe um so günstiger gestaltet, je höher ihr spez. Gewicht ist, liegt auf der Hand. Freilich ist die Auswahl unter schweren Flüssigkeiten, die so wenig der Veränderung unterworfen sind wie etwa das Wasser — abgesehen vom Quecksilber —, nicht grofs.

Da man die Genauigkeit zweier zusammengehörigen Untersuchungsresultate gern danach zu bemessen pflegt, wie sie in irgend einer Decimale miteinander übereinstimmen, so ist es zweckmäfsig, einen Ausdruck zu konstruieren, der den Wert einer Einheit in einer beliebigen Dezimale allgemein darstellt. Bezeichnen wir, wie vorhin, das spez. Gewicht eines Körpers mit s, sein absolutes Gewicht aber mit p, ist ferner c das spez. Gewicht der Flüssigkeit, in der man wägt, und berücksichtigt man, dafs 10 die Basis unseres Zahlensystems ist, so läfst sich leicht zeigen, dafs eine Einheit E_x in irgend einer — der xten — Decimale ist

$$E_x = \frac{c \cdot p}{s^2 \cdot 10^x};$$

Mit Hilfe dieses Ausdrucks lassen sich alle hier in Betracht kommenden Werte berechnen.

Für x = 3, c = 1, p = 1000 z. B. ist:

$$E_3 = \frac{1}{s^2},$$

und wird s = 2, so ist:

$$E_3 = \frac{1}{4},$$

d. h. eine Einheit in der 3. Decimale des spez. Gewichts wird durch $^1/_4$ g des verdrängten Wassers dargestellt, wenn 1000 g eines Körpers vom spez. Gew. 2 im Wasser gewogen werden.

Oder wünschte man zu wissen, ob es noch möglich ist, eine Einheit in der 4. Decimale zu ermitteln, wenn man 500 g eines

Körpers von 1,2 spez. Gew. mit Hilfe von Spiritus[1]) auf seine spezifische Schwere untersuchen will und die Wage 1 dg Übergewicht angiebt, so hat man:

$$E_4 = \frac{0,8 \cdot 500}{(1,2)^2 \cdot 10^4} = \frac{400}{1,44 \cdot 10000} = \frac{1}{36};$$

Man sieht also, dafs die angegebene Genauigkeit nicht zu erreichen ist; man würde vielmehr im allgemeinen[2]) einen Fehler von etwa 3 bis 4 Einheiten in der 4. Decimalstelle erwarten dürfen; es ist aber auch ersichtlich, dafs bei Anwendung von 2000 g Körpermasse der Anforderung genügt werden könnte.

Noch verdient hervorgehoben zu werden, dass der für E_x angegebene Wert nicht allein auf die hier angeführte Methode Bezug hat, sondern eine allgemeine Giltigkeit besitzt, wenn das spez. Gewicht auf irgend eine Art und Weise ermittelt wird, bei welcher die von dem Körper verdrängte Flüssigkeitsmenge gewogen werden muss.

Fassen wir kurz das Ergebnis der Untersuchung zusammen, so gelangen wir etwa zu folgenden Schlufsfolgerungen:

Die hier mitgeteilte Erweiterung einer altbewährten Methode gestattet, auf eine einfache und sichere Weise das spez. Gewicht fester Körper in beliebigen, namentlich grösseren, Mengen zu bestimmen und setzt aufser einem einfachen Cylinder mit aufgeschliffener Glasplatte nichts voraus, was nicht in jedem Laboratorium bereits vorhanden ist. Deshalb dürfte diese Methode besonders für industrielle, pharmaceutische und landwirtschaftliche Zwecke dienstbar gemacht werden können, um so mehr, als sie verhältnismäfsig geringe manuelle Fertigkeiten erfordert. Den Anforderungen der Wissenschaft wird sie unter denselben Bedingungen gerecht, welche bei wissenschaftlichen Arbeiten ein für allemal gegeben sein müssen.

---

[1]) Spez. Gew. = 0,8.

[2]) Da das verdrängte Wasser nicht direkt gewogen, sondern aus drei Wägungen berechnet wird, so können die zahlreichen Combinationen der einzelnen Wägungsfehler das Resultat auf die verschiedenste Weise beinflussen. Ebenso wie die Fehler einander zu compensieren vermögen, ebenso können sie sich auch summieren; man sieht also, dafs der Fehler der Wage keineswegs mit dem Fehler des Resultats identisch sein mufs.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Gemischte Säureanhydride, deren bis jetzt nur sehr wenige bekannt waren, erhielt W. Autenrieth nach einem sehr einfachen Verfahren. Die betreffende Säure wird in einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben mit der zwei- bis dreifachen der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde lang erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt zur Entfernung der gebildeten Essigsäure, sowie zur Zersetzung der überschüssigen Essigsäureanhydride mit Natriumcarbonat bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, wobei sich das gebildete Säureanhydrid als Öl abscheidet.

Essig-Capronsäureanhydrid $\begin{matrix} C_6H_{11}O \\ C_2H_3O \end{matrix} > O$ ist eine farblose, schwach esterartig riechende Flüssigkeit; die Bildung erfolgt nach der typischen Gleichung:

$$\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix} > O + C_6H_{12}O_2 = \begin{matrix} C_6H_{11}O \\ C_2H_3O \end{matrix} > O + C_2H_4O_2.$$

Ihr Siedepunkt ist kein konstanter; der gröfste Teil geht bei 165 bis 175° über. Erst bei längerem Erhitzen tritt vollständige Zersetzung ein.

Essig-Valeriansäureanhydrid $\begin{matrix} C_5H_9O \\ C_2H_3O \end{matrix} > O$ ist eine der vorigen sehr ähnliche Flüssigkeit, deren Siedepunkt ebenfalls kein konstanter ist.

Essig-Benzoësäureanhydrid $\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_2H_3O \end{matrix} > O$ war früher schon auf anderem Wege, aus Chloracetyl und Natriumbenzoat, hergestellt worden. Bei zwei- bis dreistündigem Kochen von Benzoësäure mit Essigsäureanhydrid war die Ausbeute eine sehr günstige. *(Ber. d. d. chem. Ges. 20, p. 3187.)*

Prüfung von Benzol auf Thiophen. Als Reagens dient nach C. Liebermann nitrosehaltige Schwefelsäure, die man sich darstellt, indem man in reine Schwefelsäure ca 8 Proz. salpetersaures Kalium unter Schütteln allmählich einträgt. Die Mischung läfst man an der Luft noch 6 bis 7 Proz. Feuchtigkeit anziehen und filtriert durch Glaswolle von dem ausgeschiedenen Kaliumsulfat ab. Zur Prüfung auf Thiophen schüttelt man 2 bis 3 Tropfen des Reagens in einen Reagiercylinder mit ca. 1 ccm des Benzols. Bei thiophenfreiem Benzol wird die Schwefelsäure braungelb, bei thiophenhaltigem grün und bei zeitweiligem Schütteln allmählich prachtvoll kornblumenblau. Bei gröfserem Gehalt an Thiophen ist die Reaktion fast momentan, bei geringerem tritt sie erst allmählich ein, sie ist jedoch sehr scharf. *(Ber. d. d. chem. Ges. 90, p. 3231.)*

Beiträge zur Chemie des Mangans. Ein Doppelsalz eines schwefelsauren Manganoxyds mit Schwefelsäure von der Formel $Mn_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 + 4H_2O$ erhielt B. Franke. Man trägt in 100 ccm konz. Schwefelsäure etwa 8 g $KMnO_4$ ein und erwärmt unter Umschwenken. Die kleinen Mengen des Manganheptoxydes, die sich während des Erwärmens der grünen Flüssigkeit bilden, lösen sich beim Umschwenken in der Schwefelsäure leicht auf. Sobald dieselbe eine Temperatur von 70° erlangt hat, beginnt sich die Lösung des Oxysulfats unter stetiger Sauerstoffentwickelung zu zersetzen, wobei man verhütet, dafs die Temperatur 100° nicht über-

schreitet. Es scheidet sich nach kurzer Zeit ein rotbraunes, krystallinisches Salz, von welchem man die Schwefelsäure abgiefst, das Salz absaugt und zuletzt in kleinen Mengen in absoluten Alkohol einträgt und durch wiederholtes Waschen mit demselben von den letzten Resten anhängender Schwefelsäure befreit; es entspricht dann obiger Formel.

Schwefelsaures Manganoxyd $Mn_2(SO_4)_3$ erhielt der Verfasser durch Auflösen von 8 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Schwefelsäure unter Erwärmen. Nachdem die Schwefelsäure eine Temperatur von 70° erlangt hat, wird das Erwärmen fortgesetzt, wobei die grüne Farbe unter lebhafter Sauerstoffentwickelung in eine violette übergeht. Es scheidet sich anfangs das eben besprochene rotbraune Salz, welches aber durch das starke Erwärmen der Schwefelsäure sich in ein grünes krystallinisches verwandelt. Man läfst dann erkalten, giefst von dem Krystallbrei ab, entfernt den gröfsten Teil der dem Salze anhaftenden Schwefelsäure durch Absaugen, bringt dann das grüne Salz in eine Porzellanschale auf dem Sandbade und entfernt durch Verdampfen unter stetigem Umrühren die letzten Reste der freien Schwefelsäure. Man erhält auf diese Weise ein schön dunkelgrünes Salz der Formel $Mn_2(SO_4)_3$. Es wird durch Wasser zersetzt, wie auch das vorhergehende.

Krystallisiertes Manganoxydhydrat $Mn_2H_2O_4$ wird erhalten durch Eintragen des obigen Doppelsalzes in eine Sodalösung, wobei es sich als Krystallpulver abscheidet. Die Krystalle besitzen Metallglanz und eine stahlgraue Farbe. Mit verdünnten Säuren zerfällt das Manganoxydhydrat in Manganoxydulsalz und manganige Säure:

$$Mn_2H_2O_4 + H_2SO_4 + Aq. = MnSO_4 + H_2MnO_3 + H_2O + Aq.$$

(Journ. f. prakt. Chem. 36, p. 451.)

Über das Verhalten des Dreifach-Schwefelarsens zum Jod und über zwei neue Arsenverbindungen berichtet R. Schneider. Das natürliche As_2S_3 (Auripigment) erleidet selbst bei längerer Berührung mit einer Auflösung von Jod in Schwefelkohlenstoff keine Zersetzung; künstliches (gefälltes) As_2S_3 dagegen wird von einer solchen Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur und mit Leichtigkeit vollständig zersetzt bezw. gelöst. Die Zersetzung verläuft in diesem Falle nach der Gleichung:

$$As_2S_3 + 6J = 2AsJ_3 + 3S.$$

Dagegen läfst sich Auripigment zur Umsetzung bringen, wenn es mit der nötigen Menge Jod in einem kleinen langhalsigen und verschlossenen Glaskolben bei mäfsiger Wärme zusammenschmilzt. Die Lösung der Schmelze in Schwefelkohlenstoff liefert beim Verdunsten anfangs Krystallanschüsse von Jodarsen, später solche von Jodarsen und Schwefel.

Erhitzt man aber die Schmelze bis zum Sieden, so tritt freies Jod in reichlicher Menge auf, indem unter Einwirkung der höheren Temperatur die Reaktion eine rückläufige Bewegung nimmt gemäfs der Formel:

$$2AsJ_3 + 3S = As_2S_3 + 6J.$$

Arsenjodid—Schwefelhexajodid, $2AsJ_3$, SJ_6. Diese Doppelverbindung läfst sich darstellen, indem man 1 Mol. SJ_6, durch vorsichtiges Zusammenschmelzen beider Elemente im erforderlichen atomistischen Verhältnis dargestellt, mit 2 Mol. AsJ_3 mäfsig erwärmt, wobei eine gleichmäfsige tiefbraune Flüssigkeit entsteht, die beim Erkalten zu einer schwarzgrauen krystallinischen Masse erstarrt. Sie ist eine vollständig homogene, krystallinisch grofsblättrige, spröde Masse, gibt beim Zerreiben ein rotbraunes Pulver, welches indes an der Luft infolge der schnellen Verflüchtigung des Jods sehr bald eine hellmohnrote Farbe annimmt und dann ein Gemenge von Jodarsen und Schwefel darstellt.

Arsenoxyjodosulfuret. Beim Zusammenschmelzen von Schwefelarsen, welches etwas arsenige Säure enthält, mit Jod im Verhältnisse $As_2S_3 + 4J$ hinterläfst die Schmelze bei der Behandlung mit Schwefel-

kohlenstoff ein blafsgelbes, auch in einem grofsen Überschusse von Schwefelkohlenstoff unlösliches Pulver von der Zusammensetzung $2As_2S_3$, $3(AsJ_3, As_2O_3)$, welches Schneider Arsenoxyjodosulfuret nennt. Bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, gibt die Verbindung beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, zunächst ein Sublimat von Jodarsen, dann ein solches von arseniger Säure, zuletzt von Schwefelarsen. *(Journ. f. prakt. Chem. 36, p. 498.)*

Borneotalg. A. C. Geitel untersuchte das unter dem Namen Borneotalg in den Handel kommende Pflanzenfett. Bei den Eingeborenen Borneos heisst es Minjak Tangkawang oder auch einfach Kawang. Es stammt von einer Anzahl von Pflanzensorten, alle zur Familie der Dipterocarpeen gehörig; die ertragreichsten Samen liefert Shorea stenoptera. Die Früchte, welche harte, holzige Nüsse darstellen, werden zerschlagen und die darin liegenden Samenlappen geprefst, aber auch bereits durch Extraktion vom Fett befreit. Es hat eine hellgrüne Farbe, die bei längerem Liegen an der Luft in Gelb und schliefslich in Weifs übergeht, bei gewöhnlicher Temperatur die Konsistenz der Kakaobutter und einen dieser nicht unähnlichen aromatischen Geruch und Geschmack, ferner einen krystallinisch körnigen Bruch, bedeckt mit vielen feinen Nadeln von Stearinsäure. Durch Titrirung des reinen getrockneten Fettes in alkoholisch-ätherischer Lösung mit Kalilauge wurde die Menge der freien Fettsäuren, als Stearinsäure berechnet, zu 9,5 bis 10 Proz. gefunden. Das übrige besteht aus den Glyceriden der Stearinsäure und der Ölsäure, und zwar zu ungefähr 66 Proz. von der ersteren und 34 Proz. von der letzteren.

Der Borneotalg ist demnach ein sehr gutes Material für Seifen- und Kerzenfabriken. *(Journ. f. prakt. Chemie 36, p. 515.)*

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure studierten B. Brauner und F. Tomicek. Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Lösungen von Arsensäure kommt in chemischen Laboratorien täglich vor, trotzdem weichen die Ansichten der Chemiker über die hierbei stattfindende Reaktion wesentlich von einander ab. Während z. B. nach Berzelius bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf einigermafsen konzentrierte Arsensäurelösungen Arsenpentasulfid gebildet wird, wird nach Ludwig und Wackenroder die Arsensäure auch bei Gegenwart von Salzsäure durch H_2S zunächst zu arseniger Säure reduziert und dann als As_2S_3 gefällt. H. Rose leitet in eine Arsensäurelösung H_2S, erwärmt, filtriert den ausgeschiedenen gelben Schwefel ab und beweist durch Zusatz von Silbernitrat zum Filtrat bezw. die dabei eintretende Bildung von gelbem Silberarsenit (neben braunem Arseniat), dafs eine Reduktion zu arseniger Säure erfolgt sei. Dahingegen zeigte vor einigen Jahren Bunsen, dafs man durch Fällung einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung eines arsensauren Salzes mit überschüssigem H_2S in der Wärme die Arsensäure glatt in das Pentasulfid As_2S_5 überführen und als solches wägen kann.

Die zur Lösung dieser Widersprüche von dem Verfasser unternommenen Untersuchungen lieferten folgende Ergebnisse: Streng nach Bunsen dargestellte salzsaure Lösungen von Arsensäure lieferten sowohl bei einer dreistündigen Behandlung mit H_2S bei 60° als auch in der Kälte reines Arsenpentasulfid; jedoch erfordert die Fällung in der Kälte — nach 24 Stunden Einleiten war sie noch nicht vollständig — zu viel Zeit, um für analytische Zwecke anwendbar zu sein.

Im weiteren wurde festgestellt:

1. Es wird desto mehr Arsenpentasulfid gebildet: a) je gröfser die Menge der anwesenden Salzsäure, b) je gröfser die Menge von H_2S, c) je niedriger die Temperatur ist.

2. Es wird desto mehr Arsentrisulfid (neben freiem Schwefel) gebildet: a) je geringer die Menge anwesender Salzsäure, b) je geringer die Menge von H_2S, c) je höher die Temperatur (zwischen 0 und 100°) ist.

3. Freie Arsensäure wird leichter reduziert als saure Lösung eines Arseniats.

4. Das zweite Extrem, nämlich die vollständige Bildung von As_2S_3, wird sich viel weniger leicht, wenn überhaupt, erreichen lassen als das erste Extrem, die Bildung von As_2S_5. *(Monatsh. f. Chem. 8, p. 607.)*

C. J.

Vom Auslande.

Der Nachweis von Urethan im Harn wird nach Jacquemin am zweckmäſsigsten in folgender Weise geführt: Man schüttelt 500 ccm Harn mit einer nicht zu spärlichen Menge Äther aus, befreit den letzteren durch mehrmaliges Waschen mit Wasser von allem nach dem Abheben noch anhaftenden Harn und überläſst diesen ätherischen Auszug in einem Becherglas der freiwilligen Verdunstung, wobei das Urethan in Krystallen, oder wenn nur Spuren desselben vorhanden waren, scheinbar amorph zurückbleibt. Unter allen Umständen wird dieser Rückstand in 10 bis 20 ccm Wasser aufgenommen, Kalilösung in einem kleinen Ueberschusse und dann 5 proz. Quecksilberchloridlösung zugegeben, wodurch bei Gegenwart von Urethan je nach dessen Menge ein mehr oder minder reichlicher weiſser Niederschlag von Mercuricarbamat entsteht. Betrug die in jenem Verdunstungsrückstand des Äthers vorhandene Menge Urethan nicht über 0,001 g, so entsteht kein weisser, sondern ein sich anfänglich wieder auflösender gelblicher Niederschlag und es ist die Menge von Quecksilberchloridlösung, welche zugesetzt werden muſs, bis der Niederschlag sich nicht mehr löst, proportional der vorhandenen Urethanmenge, so daſs, wenn man mit titrierter Sublimatlösung arbeitet und zur Vergleichung einen Parallelversuch mit reinem Wasser anstellt, auf diesem Wege das Urethan zugleich auch quantitativ bestimmt werden kann. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 538.)*

Schutzimpfungen eigener Art hat Charrin ausgeführt, indem er den Bazillus, welcher das Pyocyanin erzeugt, zu Versuchen an Kaninchen benutzte. Zunächst wurde festgestellt, daſs sowohl die Einführung dieses Mikroorganismus selbst als auch diejenige seines Produktes in die Venen jener Tiere dieselben an Albuminurie, Diarrhoe, unter paralytischen und Fiebererscheinungen erkranken läſst. Waren die ganzen Kulturen des Bazillus, also mit ihnen der letztere selbst, eingespritzt worden, so findet man diesen in den Eingeweiden, im Harn und den Fäkalstoffen wieder und der Verlauf der Erkrankung ist in diesem Falle ein rascherer und schwererer, schneller mit dem Tode endigend, als wenn man den Bazillus erst beseitigt und nur sein Produkt, das Pyocyanin, injiziert hat. Werden aber den Versuchstieren die verflüssigten Kulturen alle paar Tage in kleinen, einen Bruchteil eines Kubikcentimeters betragenden Mengen längere Zeit hindurch unter die Haut gespritzt, so verlaufen bei nachheriger intravenöser Injektion grösserer Mengen die Vergiftungserscheinungen weit langsamer und es vergehen dann bis zum tödlichen Ausgange so viele Wochen, als ohne die vorausgegangene Schutzimpfung Tage. Eine weit geringere, aber doch noch deutlich festzustellende, Schutzwirkung besitzen Impfungen mit dem Pyocyanin allein ohne den Mutterbazillus. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 532.)*

Die therapeutische Verwendbarkeit des Stockfischsalzes ist eine schon öfters in den Kreis der Erwägung gezogene Frage. Man versteht

unter Stockfischsalz jenes gewöhnliche Kochsalz, welches in den Exporthäfen von Stockfischen mit diesen, nachdem man ihre Lebern entnommen und die anderen Eingeweide entfernt hat, im Kielraum der Schiffe schichtenweise wechselnd zusammengebracht wird und die Fische während des Seetransports vor Fäulnis bewahrt. Hierbei entzieht das Salz den Fischen manche Bestandteile und zeigt sich nachher anders als früher zusammengesetzt. Als Düngemittel hat dieses Stockfischsalz schon lange Verwendung gefunden, und der Gedanke lag nahe, dafs es vielleicht zu therapeutischen Zwecken noch geeigneter sein würde als Koch- oder Seesalz. Nach Untersuchungen von Langlebert unterscheidet es sich von dem lezteren hauptsächlich durch einen Gehalt an flüchtigen, stickstoffhaltigen organischen Stoffen, wesentlich Mono-, Di- und Trimethylamin, welcher als Monomethylamin berechnet 0,3 g auf ein Kilo Stockfischsalz beträgt. Da nun Methylamin als Heilmittel gerade bei jenen chronischen Blut- und Knochenveränderungen empfohlen wird, gegen die auch Salzbäder angewendet werden, so kann die Verwendung des Stockfischsalzes hierzu nur nützlich sein. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 17, p. 14.)*

Cholera-Ptomaïne müssen nach Capparelli als vorhanden angenommen werden, da die ungemein heftigen Symptome im Kulminationsstadium der Choleraerkrankung unmöglich allein aus der einfachen Gegenwart des Kommabacillus auf der Darmschleimhaut erklärt werden können. Der Genannte hat daher die Cholerastühle sofort nach der Entleerung aus dem Darm filtriert und das Filtrat Fröschen injiziert. In der That traten bei diesen Tieren Störungen in der Muskelzusammenziehung auf, und es konnten die beobachteten starken Krämpfe durch energische elektrische Ströme einigermafsen gemildert werden. *(Annali di Chim. e di Farmacol, 1887, Novembre, p. 311.)*

Die physiologische Wirkung des Cocaïn hat Mosso experimentell verfolgt und aus seinen Resultaten geschlossen, dafs dieser Körper unser bestes Cerebrospinalexcitans sei. Hat ein Tier eine tödliche Dosis Chloralhydrat erhalten und liegt im tiefen Schlaf, so genügt eine Einspritzung von 0,01 bis 0,02 g Cocaïn pro Kilo Körpergewicht, um Erhöhung der Atem- und Pulsfrequenz herbeizuführen und das Tier zum Erwachen zu bringen, während die durch das Chloralhydrat hervorgerufene Temperaturerniedrigung fortdauert. Umgekehrt wird die Wirkung von 0,046 g Cocaïn auf 1 Kilo Körpersubstanz aufgehoben durch 1,5 g Chloralhydrat. Unter diesen Umständen glaubt Mosso die Anwendung von Cocaïn in Vergiftungsfällen mit Chloralhydrat, Opium, Morphium und anderen narkotischen Substanzen empfehlen zu sollen, welche eine starke Depression der Nervenzentren, der Atmung und der Herzthätigkeit herbeiführen. *(Annali di Chim. e di Farmacol. 1887, Novembre, p. 326.)*

Die Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Eiweifs hat Wurster untersucht. Er fand, dafs in alkalischer oder neutraler Eiweifslösung von einer Einwirkung nicht die Rede ist, während eine solche mit dem Ansäuern sofort beginnt und bei gewöhnlicher Temperatur sich langsam, bei 37 bis 40° aber rasch vollzieht. Man mischt gleiche Volumina frisches Hühnereiweifs und gewöhnliche Wasserstoffhyperoxydlösung und gibt auf je 100 ccm des Gemenges 1 bis 2 ccm Milchsäure und 20 ccm 5 proz. Kochsalzlösung hinzu, worauf man auf die letztgenannte Temperatur erwärmt. Hierbei trübt sich die Flüssigkeit bald und ist nach 12 Stunden in eine feste Käsmasse übergegangen. Dieselbe gibt an Wasser leicht ihren Chlorgehalt, aber weder alles Wasserstoffperoxyd, noch alle Milchsäure ab. In Wasser und Salzlösungen unlöslich, wird sie von kochendem Weingeist, von Säuren und Natriumcarbonat, besonders leicht aber von Ätzalkalien und Ammoniak aufgenommen. Die von der in Rede stehenden

käsigen Masse getrennte Flüssigkeit hat das Ansehen von Molke und läfst auf Weingeistzusatz einen peptonartigen Körper fallen. Blutserum verhält sich gegen Wasserstoffhyperoxyd genau wie das Eieralbumin. *(Soc. chim. de Paris p. Journ. de Pharm. et de Chim., 1887, T. XVI, p. 545.)*

Die Säuren der Menschengalle, Cholsäure und Cholalsäure, wie man sie als Spaltungsprodukt der Glycocholsäure und Taurocholsäure durch Ausziehen jener erhält, enthält nach Schotten stets eine gewisse Menge Fellinsäure, $C^{25}H^{40}O^{4}$, beigemengt. Man kann die letztere mit Hilfe ihres sehr schwer löslichen Baryt- und Magnesiumsalzes von den genannten anderen Säuren trennen. Aus ihrer weingeistigen Lösung fällt sie durch Wasserzusatz in amorphen, weissen Flocken, während sie aus Ätherweingeist beim Verdunsten in kleinen rectangulären Lamellen krystallisiert, welche beim Reiben stark elektrisch werden. Der Schmelzpunkt der amorphen Säure liegt bei 120°. Sie gibt gleich der Cholsäure mit Zucker und Schwefelsäure die bekannte Pettenkofersche Reaktion, jedoch mit dem Unterschiede, dafs kein reines, sondern ein bläuliches Rot auftritt und dafs die Färbung auf Wasserzusatz wieder verschwindet, während sie bei der Cholsäure bestehen bleibt. *(Soc. chim. de Paris p. Journ. de Pharm. et de Chim., 1887, T. XVI, p. 548.)*

Die Funktion der Phosphate im tierischen Organismus bildet den ausschliefslichen Inhalt eines von dem französischen Apotheker Jolly herausgegebenen Buches. Derselbe weist nach, dafs die Verfeinerung unserer Ernährungsweise eine verminderte Zufuhr von Phosphaten im Gefolge hat und bringt hiermit die grofse Häufigkeit der Anämie und ihrer Folgezustände in Verbindung. Von den fünf im Organismus vorkommenden Phosphaten, des Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium und Eisen, bildet das letztgenannte die Grundlage der Blutkügelchen, während das Natriumphosphat die Grundlage des Protoplasmas sein soll. Der Verfasser denkt sich in beiden Fällen diese Phosphate so angeordnet, dafs sie gewissermafsen ein mineralisches Gerüst der betreffenden Gewebselemente darstellen, und er beweist durch umfassende Analysen, dafs in keinem Gewebe und in keiner Flüssigkeit des Körpers Phosphate fehlen. Die Hauptrolle der Ernährung wird nicht sowohl den Albuminsubstanzen, als vielmehr den Blutkörperchen zugewiesen, und Anämie würde eintreten, wenn diesen das Eisenphosphat mangelt, in welchem nicht das Eisen, sondern die Phosphorsäure den wichtigsten Bestandteil ausmachen würde. Den Mechanismus der Ernährung denkt sich der Verfasser bedingt durch die verschiedene Reaktion des flüssigen Inhalts der Gefäfse auf der einen, der Gewebe auf der anderen Seite, da dort Alkalinität des Blutes, hier saure Reaktion des Gewebssaftes infolge gebildeter Essigsäure, Milchsäure, Harnsäure vorhanden und dadurch Anstofs zu osmotischem Austausch gegeben ist. Direkte Zufuhr von Calciumphosphat habe wenig Nutzen, weil die Phosphate erst im Organismus gebildet werden müssen, jenes aber kaum resorbiert wird. *(Journ. de Pharm. et de Chim., 1887, T. XVI, p. 566.)*

Zum Nachweis sogenannter Vinoline im Rotwein werden, wahrscheinlich um einem dringenden Bedürfnis abzuhelfen, wieder einmal einige neue Methoden von Kollacci empfohlen.

Nach der ersten werden 6 bis 7 ccm des der Färbung mit Vinolinen, einigen neueren Anilinfarbstoffen, verdächtigen Rotweins in einer Porzellanschale mit Nickeloxyd zu einem dünnen Brei angerührt. Nach 3 Stunden, wenn die Flüssigkeit farblos geworden, wird das Gemisch auf ein Filter gebracht, der auf diesem verbleibende Anteil mit etwas Wasser schwach ausgewaschen und dann mit 3 bis 4 ccm einer mit Schwefelsäure stark angesäuerten Mischung aus gleichen Raumteilen Weingeist, Wasser und Holzgeist übergossen. Waren Vinoline zugegen, so tropft jetzt eine

lebhaft rotgefärbte, andernfalls eine farblose oder schwach grünliche Flüssigkeit ab.

Nach dem zweiten Verfahren, wird nitrathaltiges Bleisuperoxyd mit dem zu untersuchenden Weine angerührt und die Mischung auf ein Filter gebracht. Ist kein Vinolin zugegen, so läuft die Flüssigkeit farblos ab, während sie andernfalls mehr oder minder ausgesprochen gelb erscheint, durch Ansäuren mit Salzsäure violettrot und auf nachfolgenden Zusatz von Ammoniak blau wird. In einer Porzellanschale längere Zeit dem Einflusse der Luft ausgesetzt, nimmt diese gelbe Flüssigkeit allmählich eine prachtvoll violettrote, auf Gewebefasern leicht fixierbare Färbung an. *(Annali di Chim. e di Farmacol., 1887, Novembre, p. 308.)*

Die Kupfersulfatbehandlung erkrankter Reben ist seit dem Auftreten des Oidium in Frankreich und Italien allgemein, indem man die ganze Pflanze, besonders aber die Blätter, mit einer Mischung aus Kalkmilch und verdünnter Lösung von Kupfersulfat bespritzt. Dafs der aus solchen Trauben gekelterte Wein nach der Gärung in Folge des Schwefelgehaltes des Mostes keine gesundheitsschädlichen Kupfermengen mehr enthält, ist schon wiederholt mitgeteilt worden und wird auch neuerdings wieder von Papasogli bestätigt. Derselbe ist aber anderer Meinung bezüglich der Prefskuchen solcher Trauben, sowie betreffs des unter so behandelten Rebstöcken gewachsenen Grases und daraus gewonnenen Heues. Er berechnet die Menge Kupfersulfat, welche ein mit täglich 100 kg jener Prefsrückstände gefüttertes Masttier oder ein im Tage mit 16 kg jenes Heues ernährtes Rind in 24 Stunden erhält, auf etwa 7 g und glaubt, dass, wenn auch eine oder mehrere solche Tagesportionen noch keine unmittelbare Gefahr herbeiführen, doch bei fortgesetztem Genusse solchen Futters Anhäufungen von Kupfersalzen in der Leber und anderen wichtigen Organen in entschieden schädlichem Umfange stattfinden können. Deshalb empfiehlt er, derartiges Gras nie frisch zu verfüttern, sondern das trockne Heu durch Ausklopfen möglichst von anhängendem Kupfersalze zu befreien und es auch dann noch nur gemischt mit anderem zu benutzen. *(L'Orosi, 1887, Novembre, p. 369.)*

Die Wirkung von Jod auf Eisen ist ihrem Einzelverlaufe nach von Fleury studiert worden. Er fand, dafs die im vollen Zuge befindliche Reaktion beider in Wasser verteilter Körper sistiert werden kann, wenn man die Mischung unter 15^{0} abkühlt. Noch nach 48 Stunden konnte dann kein Weiterschreiten der Wechselwirkung beobachtet werden, obgleich sämtliches Jod in der dunkelgefärbten Flüssigkeit gelöst war. Wurde nun filtriert, so verblieb auf dem Filter ein rein schwarzes Pulver von metallischem Eisen ohne jede Beimengung von Oxyd. Anders, wenn man vor der Filtration die Flüssigkeit mit dem noch darin befindlichen Eisen zum Sieden erhitzt. Die dunkle Färbung der Lösung verschwindet und in dem ungelösten Rückstande findet man eine beträchtliche Menge von Eisenoxyd, welche in einem Falle 2 Proz. des vorhandenen Gesamteisens betrug. Um alles Eisen in Lösung zu bringen, bedarf es eines bedeutenden Jodüberschusses und andrerseits kann alles vorhandene Jod nur durch einen Überschufs von Eisen in Eisenjodür übergeführt werden. Man glaubt daher annehmen zu sollen, dafs sich anfänglich Eisenjodid bildet, welches unter dem Einflusse der Wärme sich unter Bildung von Eisenoxyd und Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Wasser zersetzt. Diese letztere Jodwasserstoffsäure wäre es dann erst, welche das metallische Eisen unter Wasserstoffentwickelung auflöst, es in Eisenjodür überführend. Hiernach verliefe ein bisher für sehr einfach gehaltener Prozefs doch in etwas verwickelterer Weise. *(Journ. de Pharm. et de Chim., 1887, T. XVI, p. 529.)*

Die Haltbarkeit der Lösungen von Calciumphosphat läfst bekanntlich sehr viel zu wünschen übrig, sei es, dafs es sich um reines Calciumphosphat oder um Calcium lactophosphoricum und ähnliche Kombinationen handelt, deren meist als Spezialitäten vertriebene Lösungen den betreffenden Fabrikanten manche Sorge bereiten, da sich trotz Zusatzes von Glycerin, Weingeist und ähnlichen Dingen durch die Entwickelung einer mit Hygrocrocis arsenicus nahe verwandten Alge Trübungen so häufig einzustellen pflegen, dafs im voraus auf den Etiketten der Versandflaschen auf diese Möglichkeit hingewiesen und in diesem Falle Durchseihen empfohlen wird. Jacquemaire hat nun gefunden, dafs sich diesem Übelstande sehr leicht dadurch abhelfen läfst, dafs man diese Lösungen von Calciumphosphaten mit Kohlensäure unter einem Druck von 4 Atmosphären sättigt, wodurch vollkommene Sterilisierung erreicht wird. Mäfsig starke Gläser halten diesen Druck ganz gut aus, und der Kork wird durch eine Drahtschleife befestigt. Derartige Lösungen, welche neben Calciumphosphaten selbst noch Peptone enthielten, waren seit nahezu zwei Jahren völlig unverändert geblieben. Der nach Öffnen der Flasche nicht entwichene Kohlensäurerest von 1 Volumen genügt zur Konservierung des Inhalts während der Verbrauchszeit vollständig. *(Journ. de Pharm. et de Chim., 1888, T. XVII, p. 17.)* *Dr. G. V.*

C. Bücherschau.

Die Apotheker-Buchführung, ausführlich erläutert und durch das vollständige Muster einer einjährigen Buchführung nach einem der Wirklichkeit entnommenen Beispiel praktisch dargestellt von Dr. G. Hartmann, Med. Assessor und Besitzer der Hofapotheke zu Magdeburg. Wien und Leipzig, Urban u. Schwarzenberg. 1888.

Das Buch zerfällt in zwei Teile, in einen theoretischen (S. 1—36) und einen praktischen (37 — 155). Nachdem Verfasser, dem pharmaceutischen Publikum durch seine seit Jahren eingeführte Handverkauf-Taxe bekannt, in Vorrede und Einleitung sich kurz über die Veranlassung zur Herausgabe dieses Buches und über den Begriff einfache und doppelte Buchführung geäufsert, wird zunächst in Kap. I der Wert und die Bedeutung derselben begründet. In den Kap. II bis VII werden die hierzu erforderlichen Bücher — Inventurbuch, Hauptbuch, Kassabuch etc. etc. — aufgeführt, deren Einrichtung und Führung ausführlich besprochen und Anleitung zu letzterer gegeben. In dem II., dem praktischen, Teile wird dann ein der Wirklichkeit treu nachgebildetes Beispiel (fingirtes Geschäft) der im I. Teil theoretisch erörterten Buchführung ein volles Jahr praktisch durchgeführt und somit von der Anfangs-Inventur bis zum Abschlufs der Bilanz des Geschäftsjahres jede Einzelheit derselben vorgeführt. In einem Nachwort erläutert nun Verfasser, „was die abgeschlossenen Bücher ergeben“. Wenn auch in neuerer Zeit wiederholt auf die Vorzüge, ja Notwendigkeit, einer richtigen Buchführung hingewiesen und bei Besprechung der hierauf bezüglichen Litteratur eine solche eindringlich empfohlen, so hat diese doch nur in verhältnismäfsig wenigen Apotheken Eingang gefunden, ungeachtet der gesetzlichen Verpflichtung, und bezüglich der geschäfts-

mäfsigen Ausbildung der Pharmaceuten ist es auch beim alten geblieben. Möge sich die Hoffnung des Herrn Verfassers erfüllen, sein Buch sich in weiteren Kreisen einbürgern und eine Änderung in dieser Beziehung herbeiführen helfen.

Jena. *Bertram.*

Die natürlichen Pflanzenfamilien nebst deren Gattungen und wichtigsten Arten, insbesondere den Nutzpflanzen, bearbeitet unter Mitwirkung zahlreicher hervorragender Fachgelehrten von Prof. A. Engler und Prof. K. Prantl. Leipzig, Verlag von W. Engelmann. 1887.

Vor liegt die 14. und 15. Lieferung. In der ersteren finden die zu einander in verwandtschaftlicher Beziehung stehenden Saururaceae, Piperaceae, Chloranthaceae, Lacistemaceae und Casuarinaceae, durchweg in den Tropen einheimische Familien, ihre Besprechung. Hieran schliefsen sich die auch in der gemäfsigten Zone auftretenden Juglandaceae und Myricaceae und die Leitneriaceae, in Texas vorkommend. Vorstehende Familien sind von Herrn Prof. Engler bearbeitet. Darauf folgen S. 29 bis 37 die Salicaceae nach F. Pax (Breslau) und die Betulaceae und die Einleitung in die Fagaceae von K. Prantl (Aschaffenburg). Die 15. Lieferung enthält noch einen Nachtrag zu den Gramineae (von Hackel) und die Cyperaceae (von F. Pax) vollständig. Den Schlufs derselben bildet das Register zur 2. Abt. des II. Teiles: Gramineae und Cyperaceae. Die Behandlung der einzelnen Familien in den beiden Lieferungen ist in derselben Weise durchgeführt, wie dies bisher geschehen. Sie beginnt mit der Angabe der darauf bezüglichen Litteratur, Beschreibung der Merkmale, der Vegetationsorgane u. s. w., an die sich dann die Einteilung und Charakteristik der Gattungen anschliefst. Die zahlreichen Einzelbilder und Figuren, die an Deutlichkeit und Schärfe nichts zu wünschen übrig lassen, erleichtern das Studium. Einer weiteren Empfehlung bedarf das schöne Werk nicht.

Jena. *Bertram.*

Gæa, Natur und Leben. Centralorgan zur Verbreitung naturwissenschaftlicher und geographischer Kenntnisse etc. Herausgegeben von Dr. H. Klein. Leipzig, bei E. H. Mayer.

Die Einleitung zu dem 24. Jahrgang bildet ein kurzer Aufsatz, in dem gewisse moderne Forschungs- und Entdeckungsreisende eine scharfe und absprechende Beurteilung erfahren, insofern ihnen im Hinblick auf die aus früherer Zeit grofsenteils die zu einer zuverlässigen Beobachtung und richtigen Auffassung erforderlichen Kenntnisse abgesprochen, ihnen sogar zum Teil Mangel an Wahrheitsliebe vorgeworfen wird. Ein grofser Teil der Schuld wird dem Umstande zugeschrieben, dafs heute eine Reihe von Zeitschriften und Blättern aus Mangel an Unterhaltungsstoff nicht wählerisch bezüglich der Aufnahme von allerhand Reiseberichten sind. Dr. Klein berichtet über die Erforschung der physischen Zustände der Sonne und nimmt dabei besonders Bezug auf die am 19. August 1887 beobachtete Sonnenfinsternis. S. 9 bis 21 folgt eine Abhandlung über „die atmosphärische Ebbe und Flut“ und Besprechung der hierbei in Mitwirkung tretenden Faktoren. Th. Lindner berichtet über die Beruhigung der Meereswellen durch Öl und führt eine Reihe von Beispielen an, die eine derartige Wirkung aufser Zweifel stellen. Ferner enthält das I. Heft Mitteilungen über Edisons neuen pyromagnetischen Generator, über vorgeschichtliche Denkmäler in Südfrankreich und ein Lebensbild des unlängst verstorbenen grofsen Physikers und Begründers der Spektralanalyse Gustav Robert Kirchhoff. Das II. Heft beginnt mit einer Schilderung der Reise Paul Güfsfeldts

von Europa nach Chile — Abdruck von dessen Reise in die Andes von Chile und Argentinien —. Hieran schliefst sich eine Beschreibung der Fortbrücke (mit photographischen Bildern) in Schottland nahe bei Edinburg, die als ein Wunder der Baukunst betrachtet werden kann. Dr. Brandis, vormals Ober-Forstinspektor, berichtet über Regen und Wald in Indien und die Beziehungen, die zwischen den Niederschlagmengen und dem Charakter des Waldes stattfinden. S. 86 bis 93 skizziert Dr. Schwippel die Grundzüge des Baues der Erdfeste nach den im „Führer für Forschungsreisende von Freiherrn v. Richthofen" niedergelegten Ansichten. Den Schlufs der Abhandlungen bildet eine Besprechung der für Industrie und Technik überaus wichtigen „elektrischen Metallurgie", die Verwendung der Elektrizität beim Schmelzen und Schweifsen der Metalle (mit 3 Abbildungen), ein Verfahren, welches jetzt die Darstellung gröfserer Mengen Aluminium ermöglicht. Unter der Rubrik „Neue naturwissenschaftliche Beobachtungen und vermischte Nachrichten" finden wir wie in den früheren Jahrgängen eine Reihe von interessanten Mitteilungen und Auszügen aus rühmlich bekannten Zeitschriften, eine wesentliche Zugabe, die einem grofsen Teil der Leser erwünscht. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass auch der neue Jahrgang sich in der Gunst des gebildeten Publikums behaupten wird.

Jena. *Bertram.*

Leipzigs Grofsindustrie und Grofshandel, in ihrer Kulturbedeutung, geschildert von Paul Hirschfeld. Leipzig, Dunker u. Humblot. 6 Mark.

In einer Prachtausgabe und mit einem Vorwort des Vorsitzenden der Handelskammer, Dr. R. Wachsmuth, versehen, bietet die genannte Verlagsbuchhandlung einen Einblick in Leipzigs Industrie mit vielen Abbildungen der betreffenden Gebäude. Den Beginn machen die Beschreibungen der Verlagsbuchhandlungen von Brockhaus, Teubner, Tauchnitz, Bibliographisches Institut, Bädeker, Breitkopf u. Härtel u. s. w. u. s. w., sodann finden sich aufgeführt Fabriken der Buchbinderei, Farben, Papiere, Wollen-, Baumwollen- und Leinenwebereien, von Strohhüten, Maschinen, Lebens- und Feuerversicherungsanstalten, kurz ein gutes Bild der grofsartigen Leistungen des Gewerbfleifses von Leipzig. Für die Leser dieser Zeitschrift sind besonders bemerkenswert die berühmte Fabrik von ätherischen Ölen, Essenzen und chemischen Präparaten von Schimmel u. Co. Der Preis von 6 Mark ist ein äufserst billiger, die Ausführung im ganzen durchgehend ausgezeichnet.

R.

Abrifs der Chemischen Technologie mit besonderer Rücksicht auf Statistik und Preisverhältnisse. Von Dr. Chr. Heinzerling, Docent am Politechnikum in Zürich. Cassel und Berlin 1887. Verlag von Theodor Fischer.

Von Heinzerlings trefflicher Technologie liegen heute die 8. und 9. Lieferung vor. Unter Hinweis auf frühere Besprechungen sei nur kurz der Inhalt dieser beiden Lieferungen angegeben. Dieselben beenden das Kapitel über Beleuchtungswesen, behandeln dann die mineralischen Fette und fetten Öle, die Zündhölzerfabrikation, die Heiz- oder Brennstoffe, sodann Eisen, Mangan und Zink.

Geseke. *Dr. Carl Jehn.*

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstrasse 32.

1888. März.[1]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XV. Jahrgang, Bd. 226, Hft. 5. (3. Reihe, Bd. 26, Hft. 5.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins.

Herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin.

Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

Inhalt:

A. Originalmitteilungen.

Seite

Ernst Schmidt und Hermann Henschke, Alkaloide der Wurzel von Scopolia japonica 185

Dr. Hermann Henschke, Über einige stickstofffreie Bestandteile der Wurzel von Scopolia japonica 203

Ernst Schmidt, Alkaloide der Scopolia Hardnackiana 214

B. Monatsbericht.

A. Ziegler, Zur Prüfung des Natrium bicarbonicum 216

E. Bauer, Zur Vereinfachung der Kalibestimmung 216

Trefusia 216

F. Gratzer, Cascara sagrada 217

Schenkel, Creolin 217

Sahli, Über Guajacol 218

G. Kafsner, Die Quecksilberchlorid-Verbandstoffe 218

L. Lewin, Über Erythrophloeïn 219

Gerhard, Zum Ausgiefsen von Pflastern 220

O. Schweifsinger, Schwefelgehalt der Cruciferenöle . . . 220

B. van der Marck, Pulvermischung gegen Blasenleiden 220

Dr. G. Hoppe-Seyler, Ausscheid. der Ätherschwefelsäur. 221

Dr. L. von Udránszky, Die Beziehungen einig. Farbstoffe zu den Huminsubstanzen . . 221

Dr. Jaworski, Sekretionsfähigkeit des Pepsins 222

Dr. A. Günzberg, Nachweis freier Salzsäure i. Mageninhalt 223

Untersuchung gegypster Weine 223

C. J. S. Thompson, Tannin in Rad. Gentianae 224

Mr. Clay W. Holmes, Vanillin 224

F. S. Dymond, Catechu . . . 225

Eine neue Thermometerskala . 225

Mr. C. N. Draper, Einwirkung des Meerwassers auf Eisen . 225

E. J. Millard, Saccharin . . . 226

Dr. Martinet, Wurmmittel . . 226

Mr. Hare, Kultiv. Ipecacuanha 226

M. B. Cochran, Carbolkampfer 226

Zwei neue vegetab. Parfüme . . 226

Mr. J. R. Jackson, Fol. Patchouli 227

Vignon, Eine neue Bestimmungsweise der Kohlensäure 227

Freire, Das Alkaloid von Solanum grandiflorum 227

Cavazzi, Kieselfluorwasserstoffsaures Chinin 228

Hicot, Das Salol 228

Lutton, Kupferphosphat zur Behandlung der Tuberkulose 228

Straus u. Dubreuith, Das Fehlen der Mikroben in der Exspirationsluft 229

Guignard u. Charrin, Polymorphismus vieler Mikroben 229

Clermont, Pepton 230

Vitali, Brom und Jod 230

Ausgegeben den 15. März.

C. Bücherschau.

	Seite
Die neueren Arzneimittel, in ihrer Anwendung und Wirkung dargestellt von Dr. W. F. Loebisch	231
Encyklopädie der Naturwissenschaften, herausgegeben von Professor Dr. W. Förster u. s. w.	231

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3300 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Püllnaer Bitterwasser

in Krügen und Glasflaschen. [15]

Anton Ulbrich, Püllna, Böhmen.

Extr. Filicis Ph. G. II.
Frisch bereitet
Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a/Harz. [8]

Tinct. Valerian. & rad. Valerian. Hercyn, sowie homöopath. und alle Tincturen Ph. G. II.
Blankenburg a. Harz.
[13] **Dr. Weppen & Lüders.**

Repetitorium der Botanik
von Dr. **M. Wolter.**
Mit 16 Tafeln Abbildungen.
Preis 2 ℳ.
Zu beziehen durch alle Buchhandlungen oder direkt vom Verleger **Hermann Wolter**
[10] in Anklam.

Gichtpapier, [6]
transpar. engl., Menthol- und Ichthyol-Gichtpapier, vorzügl. und billigst.
Pyrophosphors. Eisenwasser, kohlensaur. Brom-, Lithion-, Salicylnatron-, Bitterwasser u. s. w. stellt billigst dar u. empfiehlt
Berka a/Ilm. **C. A. Lincke.**

C. Flick, Apotheker, Caub a. Rh.
empfiehlt:
garantiert reine **Rheinweine** (weifse und rote) zu 60 ₰ bis 2 ℳ p. Lit. u. 85 ₰ bis 2,40 ℳ p. Fl. Kleinster Versand in Fässern 25 Lit., in Kisten 12 Fl. Preisliste kostenfrei. — Ferner **Blutegel** zu bekannten Preisen. [7]

Um 50-100 % billiger zu kaufen
lassen sich die Herren
Raucher,
Consumenten, Studenten,
Militärs, Gesellschaften etc.
Illustrirte Preislisten gratis u. frco. kommen aus der weltberühmten
Königl. Hofpfeifen-Fabrik von M. Schreiber in Düsseldorf. [5]

[14] **Rheinweine**
in grofser Auswahl, selbstgekeltert, **Steeger, Manubacher, Bacharacher etc.,** empfiehlt unter Garantie pr. Liter 65 ₰ bis 1 ℳ u. höher in Gebinden.
Bacharach a. Rh.
Brauneck, Apotheker.

Einwickelpapiere,
eleg. Farben, kräftig (nicht Cellulose), 5 Ko. franco ℳ 5. [4]
Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch.**

ARCHIV DER PHARMACIE.

26. Band, 5. Heft.

A. Originalmitteilungen.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

12. Über die Alkaloide der Wurzel von Scopolia japonica.

Von Ernst Schmidt und Hermann Henschke.

Unter dem Namen „Japanische Belladonna" kommt seit einigen Jahren die Wurzel von *Scopolia japonica,* einer zur Familie der Solaneen (Hyoscyameen) gehörenden, in Japan und China heimischen Pflanze, in den Handel. Trotz der spärlichen Notizen, welche bisher nur über die wirksamen Bestandteile dieser Wurzel in der Literatur vorliegen, werden doch in neuester Zeit daraus zwei Stoffe, das sogenannte Scopoleïn und das Rotoin, in gröfserem Mafsstabe dargestellt und zu hohen Preisen in den Handel gebracht. Von diesen Scopoliapräparaten wird das als Scopoleïn bezeichnete Alkaloidgemisch wegen seiner stark pupillenerweiternden Wirkung als Mydriaticum empfohlen, während über die Wirkungsweise des anderen käuflichen Bestandteils der Scopoliawurzel, des sogenannten Rotoins, nähere Angaben bisher fast gänzlich fehlen.

Die Literatur, welche über die Scopoliawurzel selbst und über deren Bestandteile vorliegt, ist, wie bereits angedeutet, eine sehr spärliche. Die ersten Angaben über die Bestandteile dieser Wurzel rühren von Martin (1878)[1]) her, welcher die bezüglichen Untersuchungen in Japan selbst zur Ausführung brachte. Dieser Forscher teilt über die *Scopolia japonica* Folgendes mit:

„Diese Pflanze aus der Familie der Solanaceen steht zwischen *Solanum* und *Atropa,* und findet daher die *Rad. Scopoliae* bei den japanischen Aerzten eine ähnliche Anwendung, wie die *Rad. Belladonnae*

[1]) Dieses Archiv 213 p. 336.

in Europa. Die Pflanze wird deshalb auch „Japanische Belladonna“ genannt, sie besitzt jedoch nicht die narkotische Wirkung in dem Maſse wie die *Atropa Belladonna* und enthält kein Atropin, sondern Solanin, welches von mir in deutlich krystallinischer Form und mit den charakteristischen Solaninreaktionen dargestellt wurde. Ausgezeichnet ist die Pflanze noch dadurch, daſs sie die Eigenschaft der Fluoreszenz in einem Maſse besitzt, wie sie bei keiner Pflanze vorkommen dürfte.“

Nach Martin, hat Langgaard[1]) die Scopoliawurzel einer Untersuchung unterzogen. Derselbe glaubt zwei Alkaloide daraus isoliert zu haben, welche er als Scopoleïn und als Rotoin bezeichnet.

Die ausführlichsten Angaben über die japanische Scopoliawurzel und deren Bestandteile rühren von Eykman[2]) her. Aus der interessanten Abhandlung dieses Forschers geht hervor, daſs die *Scopolia japonica* in China und Japan überall auf Bergen und in Thälern wild wächst und eine Höhe von mehr als einem Fuſs erreicht. Die Blüten der Pflanze sind gelb oder violett gefärbt. Die perennierende, im Frühjahr neue Sprossen treibende, bittere und scharf schmeckende Wurzel, wie auch die Samen sind allgemein als giftig erwähnt und werden bei einer ganzen Reihe von Krankheiten arzneilich angewendet. Eykman hat seiner Abhandlung auch sehr gut ausgeführte Abbildungen von der ganzen Pflanze und speziell von der Wurzel beigefügt. Im Gegensatz zu den Angaben von Martin, gelang es Eykman, ein stark mydriatisch wirkendes Alkaloid, das Scopoleïn, aus der im August frisch gesammelten Scopoliawurzel zu isolieren, ferner auch zwei stickstofffreie Körper, das glycosidartige Scopolin und dessen Spaltungsprodukt, das Scopoletin, darzustellen.

Auf Grund seiner Untersuchungen sprach Eykman bereits die Vermutung aus, daſs das Scopoleïn nahe verwandt, wenn nicht sogar identisch mit dem Atropin oder einem seiner Isomeren sei, ohne jedoch hierfür exakte Beweise beizubringen, da es ihm nicht gelang, das bezügliche Untersuchungsmaterial in ganz reinem Zustande und in genügender Menge darzustellen. Da von anderer Seite Arbeiten über das mydriatisch wirkende Scopoleïn bisher nicht veröffentlicht sind, so fehlten vorläufig noch genügende Anhaltspunkte über die Beziehungen, in denen dieses Alkaloid zu den bis jetzt bekannten mydriatisch wirkenden Basen der

---

[1]) Pharm. J. Trans. (3) 11 p. 10.

[2]) Phytochem. Notizen über japan. Pflanzen, Tokio 1883.

Solaneen, dem Atropin, dem Hyoscyamin und dem Hyoscin, steht. In Erwägung dieses Umstandes haben wir eine erneute Untersuchung der Alkaloide der Scopoliawurzel ausgeführt, um hierdurch die Frage zu entscheiden, ob in dem Scopoleïn ein neues Mydriaticum vorliegt, oder ob dasselbe mit der einen oder der anderen der bisher bekannten, mydriatisch wirkenden Basen zu identifizieren ist.

Als Ausgangsmaterial für die nachstehenden Untersuchungen diente sowohl das käufliche Scopoleïn, als auch das Alkaloidgemisch, welches wir selbst aus der Scopoliawurzel zu wiederholten Malen darstellten. Von dem käuflichen Scopoleïn und dem sogenannten Rotoin ist uns von Herrn E. Merck in Darmstadt ein beträchtliches Quantum zur Verfügung gestellt worden, wofür wir nicht verfehlen, ihm auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank auszusprechen. Aufser den Merck'schen Präparaten fand auch Scopoleïn von Schuchardt in Görlitz Verwendung.

Die zur Selbstdarstellung der Scopoliaalkaloide benutzte Wurzel war von E. Merck in Darmstadt und von Th. Schuchardt in Görlitz bezogen. Wir schicken dies voraus, da sich bei der Verarbeitung dieser beiden Wurzelsorten herausstellte, dafs sie die einzelnen Alkaloide in sehr verschiedenen Mengen enthielten. Diese Beobachtung findet vielleicht in dem Umstande eine Erklärung, dafs das bezügliche Material vielleicht zu verschiedenen Jahreszeiten gesammelt, die betreffende Wurzel vielleicht auch an verschiedenen Orten und unter verschiedenartigen Vegetationsbedingungen gewachsen war.

Darstellung der Scopoliaalkaloide.

Über die Gewinnung der Scopoliaalkaloide liegen Angaben von Langgaard und von Eykman vor. Während ersterer Forscher glaubte, zwei verschiedene Alkaloide, das Rotoin und das Scopoleïn, isoliert zu haben, vermochte Eykman nur eine Base, das Scopoleïn aus der Wurzel der *Scopolia japonica* darzustellen.

Behufs Gewinnung des Rotoins behandelte Langgaard den alkoholischen Auszug der Wurzel mit Bleiacetat, schüttelte das vom Alkohol und Blei befreite Extrakt dann mit Chloroform aus und entzog diesem das Alkaloid mit schwefelsäurehaltigem Wasser. Die wässerige Lösung dampfte er hierauf ein und erhielt so einen gelben Rückstand, welcher zum Teil krystallinisch war. Langgaard hat diesen Rück-

stand alsdann mit Wasser aufgenommen, das Alkaloid mit Ammoniak gefällt, den Niederschlag gesammelt und aus Alkohol umkrystallisiert, wodurch er das Alkaloid in farblosen Krystallen erhielt.

Das zweite, von Langgaard Scopoleïn genannte, Alkaloid stellte derselbe aus dem alkalisch gemachten Extrakt durch Ausschütteln mit Chloroform dar. Er gewann diese Base jedoch nicht im krystallisierten Zustande, sondern nur als amorphe, gelbe und harzige Masse.

Eykman isolierte, wie schon erwähnt, aus der Scopoliawurzel nur ein Alkaloid, das Scopoleïn. Zu dessen Gewinnung extrahierte er 10 kg Wurzel, welche im August frisch gesammelt war, einige Male mit 85^{0} Alkohol. Diese Auszüge wurden bis auf einen Rückstand von ungefähr vier Liter abdestilliert. Aus diesem Rückstande schied sich ein fettes Öl ab, zu dessen Zerlegung Eykman die Flüssigkeit mit Bleioxyd versetzte und damit einige Tage unter öfterem Umschütteln stehen liefs. Hierauf trennte er das Bleioxyd von der Flüssigkeit, dampfte diese zur vollständigen Verjagung des Alkohols ein und schüttelte das Extrakt wiederholt mit Chloroform aus. Diese Chloroformauszüge wurden dann, nach dem Einengen im Dampfbade, mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt.

Die schwefelsaure Lösung des Alkaloids wurde von genanntem Forscher hierauf mit Kaliumcarbonat alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Letzteres destillierte er alsdann ab und löste die rückständige Base nochmals in verdünnter Schwefelsäure. Er entfärbte hierauf die braungefärbte Flüssigkeit mit Tierkohle, übersättigte sie von neuem mit Kaliumcarbonat und entzog ihr das Alkaloid nochmals mit Chloroform.

Aus dieser Chloroformlösung gewann Eykman das Scopoleïn durch freiwilliges Verdunstenlassen des Lösungsmittels als eine schwachgelb gefärbte Masse, die sich nur zum Teil, und zwar an den Rändern, in eine aus feinen Nadeln bestehende, weifse, krystallinische Masse verwandelte. Eine andere Probe des Alkaloids resultierte nach nochmaliger Reinigung in Gestalt eines nur zum Teil krystallisierten, jedoch völlig weifsen Rückstandes, welcher sich in ein nicht zusammenklebendes Pulver verwandeln liefs. Die Analysen, welche Eykman von diesem, als Scopoleïn bezeichneten Produkte ausführte, lieferten Zahlen, die nur annähernd mit der Zusammensetzung der Mydriatica Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin im Einklang stehen:

	Gefunden	Berechnet für $C^{17}H^{23}NO^{3}$
C	67,9 Proz.	70,58 Proz.
H	7,84 „	7,95 „
N	5,4 „	4,84 „
O	18,86 „	16,61 „

Zur Darstellung gröfserer Mengen des Rohalkaloids, mit welcher sich besonders der Eine von uns (H.) beschäftigte, diente teils das im Vorstehenden skizzierte Verfahren von Eykman, teils die im Nachstehenden beschriebene. nur wenig hiervon abweichende Methode:

10 kg grob gepulverter Scopaliawurzel wurden durch wiederholte Digestion mit Alkohol von 90 Proz. erschöpft, die filtrierten Auszüge von Alkohol durch Destillation befreit und der Rückstand hierauf bis auf ungefähr ein Liter eingedampft. Es resultierte hierdurch ein dunkelbrauner Syrup von stark saurer Reaktion, aus dem sich nach mehrtägigem Stehen eine beträchtliche Menge einer körnig-krystallinischen Substanz abschied. Letztere wurde von dem braunen Liquidüm getrennt und nach dem Absaugen durch Auswaschen mit verdünntem Alkohol von anhaftendem Extrakt befreit. Über die chemische Natur dieses fettartigen Körpers wird der Eine von uns (H.) in der nachstehenden Abhandlung berichten.

Nach Entfernung dieser fettartigen Substanz wurde das mit den alkoholischen Waschwässern gemischte Extrakt von Alkohol befreit und hierauf mit konzentrierter Kaliumcarbonatlösung bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Das Extrakt nahm hierdurch eine stark bläuliche Fluoreszenz an und entwickelte gleichzeitig einen Geruch nach Trimethylamin. Durch oft wiederholtes Ausschütteln mit grofsen Mengen Chloroform konnte demselben der gesammte Gehalt an Alkaloiden entzogen werden, welcher, nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Chloroforms bei möglichst niedriger Temperatur, durch Ausschütteln des Rückstandes mit schwefelsäurehaltigem Wasser, leicht von letzterem aufgenommen wurde. Um aus dieser sauren, schwach gelb gefärbten, wässerigen Alkaloidlösung die Basen selbst abzuscheiden, wurde dieselbe zunächst mit Kaliumcarbonatlösung bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, die hierdurch ausgeschiedenen braunen, harzartigen Massen sodann abfiltriert und dem Filtrate schliefslich konzentrierte Pottaschelösung im Überschufs zugefügt. Nach 24 stündigem Stehen bei niedriger Temperatur hatten sich aus der anfänglich nur milchig-trüben Flüssigkeit beträchtliche Mengen grauweifser, warzenförmiger Krystalle ausgeschieden, die jedoch

durch Kaliumsulfat stark verunreinigt waren. Diese Krystalle wurden gesammelt, auf Thontellern getrocknet und durch Behandeln mit Chloroform vom Kaliumsulfat getrennt. Dem wässerigen, stark alkalischen Filtrate wurde der Rest des noch gelöst gebliebenen Alkaloids durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen, die verschiedenen Chloroformauszüge hierauf mit einander gemischt, das Lösungsmittel zum gröfsten Teil durch Destillieren entfernt und der Rückstand schliefslich der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der hierdurch resultierende bräunliche Syrup zeigte jedoch auch nach längerem Stehen keine Neigung zur Krystallisation. Behufs weiterer Reinigung wurde daher das Rohalkaloid in Äther gelöst und die hierdurch erzielte Lösung, nachdem sie von den ausgeschiedenen braunen, harzartigen Flocken getrennt war, von neuem der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der Erfolg dieser Reinigung war jedoch ein negativer. Die Farbe des syrupartigen Verdunstungsrückstandes war zwar eine hellere geworden, jedoch hatte sich die Krystallisationsfähigkeit in keiner Weise erhöht.

Bezüglich der Konsistenz stimmte das von E. Merck und von Th. Schuchardt bezogene Scopoleïn mit dem selbst dargestellten Rohalkaloide überein, nur in der Färbung und in der Löslichkeit waren gewisse Unterschiede zu konstatieren. Die käuflichen, als Scopoleïn bezeichneten Präparate bildeten braune, syrupartige Liquida von schwach narkotischem Geruche, welche sich nur zum gröfseren Teil in Äther und in verdünnten Säuren lösten, wogegen das selbst dargestellte Rohalkaloid von letzteren Lösungsmitteln vollständig gelöst wurde.

Bei der Darstellung eines Teiles des zur weiteren Untersuchung verwendeten Rohalkaloids hatten wir uns einer Unterstützung insofern zu erfreuen, als Herr Eugen Dieterich in Helfenberg bei Dresden die Bereitung des alkoholischen Scopoliaextraktes durch Perkolation bereitwilligst übernahm und uns das fertige Extrakt in Syrupform freundlichst zur Verfügung stellte. Wir verfehlen nicht, Herrn E. Dieterich auch an dieser Stelle für diese wesentliche Förderung unserer Arbeit verbindlichsten Dank zu sagen.

Trennung der Scopoliaalkaloide.

Der negative Erfolg, von welchem die Versuche begleitet waren, das in obiger Weise gewonnene Scopoliaalkaloid durch Verdunstung seiner Lösungen oder durch Stehenlassen des Verdunstungsrückstandes

über Ätzkalk zur Krystallisation zu bringen, mufste die Vermutung naheiegen, dafs in dem sogenannten Scopoleïn, bezüglich in dem von uns selbst dargestellten Rohalkaloide, kein einheitliches chemisches Individuum, sondern vielmehr ein Gemenge verschiedener Basen vorlag. Wir bemühten uns daher zunächst diese Körper durch fraktionierte Fällung ihrer salzsauren Lösung mit Kaliumcarbonat von einander zu scheiden, ohne jedoch hierdurch das gewünschte Ziel zu erreichen. Leichter und vollständiger gelang dagegen die Scheidung der verschiedenen, teils selbst dargestellten, teils direkt bezogenen Basengemische durch Überführung in Golddoppelsalze, ein Verfahren, welches bereits früher von Ladenburg zur Trennung der Mydriatica mit bestem Erfolge benutzt worden war.

Zu diesem Zwecke lösten wir die verschiedenen syrupartigen Alkaloidgemenge in verdünnter Salzsäure, wodurch bei den selbst bereiteten Präparaten fast vollständige Lösung erfolgte, wogegen dies bei den Handelspräparaten nur teilweise, wie bereits oben angedeutet wurde, der Fall war. Abgesehen von anderen, nicht charakterisierbaren Produkten, enthielten die Handelspräparate wechselnde Mengen von Scopoletin, welches trotz seiner Schwerlöslichkeit im Wasser in beträchtlicher Menge in die salzsauren Auszüge hineingeht und denselben Fluoreszenz und starkes Reduktionsvermögen erteilt. Es empfahl sich daher, die Handelspräparate vor der Überführung in Golddoppelsalze noch einer weiteren Reinigung zu unterwerfen, bezüglich sie in den Zustand überzuführen, in welchem uns die selbst dargestellten Basengemenge vorlagen.

Nach genügender Verdünnung haben wir dann die salzsaure Lösung der Alkaloide einer fraktionierten Fällung mit Goldchlorid unterworfen und die schliefslich resultierenden, stark goldhaltigen Mutterlaugen, nachdem auch bei längerem Stehen hieraus die Abscheidung eines Doppelsalzes nicht mehr erfolgte, der freiwilligen Verdunstung in flachen Schalen überlassen.

Die ersten Fällungen, welche aus den verschiedenen Lösungen auf diese Weise resultierten, bildeten meist mehr oder minder braun gefärbte, sich harzartig zusammenballende Massen, welche nur schwierig zu reinigen waren. Gewöhnlich erhielten wir erst bei der dritten Fällung rein goldgelbe, zum Teil flockige, zum Teil krystallinische Niederschläge. Die gleiche Beschaffenheit zeigten auch die weiteren Fällungen, ebenso auch die Doppelsalze, welche sich allmählich bei der freiwilligen Ver-

dunstung der letzten Mutterlaugen abschieden. Ebenso verschieden wie das Äufsere erwies sich auch der Schmelzpunkt der verschiedenen Fällungen im lufttrockenen Zustande. Derselbe variierte zwischen 110 und 200°.

Behufs weiterer Reinigung wurden hierauf die Golddoppelsalze, welche sowohl in dem Äufseren als auch in der Löslichkeit und in dem Schmelzpunkte eine gewisse Übereinstimmung zeigten, vereinigt und alsdann aus heifsem, etwas Salzsäure enthaltendem Wasser umkrystallisiert. Diese Operationen haben wir dann mit den neuen Ausscheidungen so oft wiederholt, bis wir zu Doppelsalzen von scharf charakterisiertem Äufseren und ganz konstantem Schmelzpunkte gelangten.

Abgesehen von der Kostspieligkeit des angewendeten Verfahrens — es waren ca. 80 g metallischen Goldes zur Scheidung der Basengemische erforderlich —, erwies sich dasselbe insofern als ein recht mühsames und langwieriges, als die Mutterlaugen der einzelnen Krystallisation gewöhnlich erst nach längerem Stehen und auf weiteren Zusatz von Goldchlorid von neuem Krystalle ausschieden. Im allgemeinen realisierte sich die Trennung und die Umkrystallisation der einzelnen Goldsalze um so glatter, je reiner das anzuwendende Gemisch der Rohalkaloide war, und umgekehrt.

Aus den uns zu Gebote stehenden Basengemischen gelang es uns schliefslich durch obiges Verfahren drei Golddoppelsalze darzustellen, die sich durch Krystallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt scharf von einander unterschieden.

Aus den ersten, harzartig zusammenballenden Fällungen resultierte eine relativ geringe Menge eines hochgelb gefärbten Golddoppelsalzes, welches nach öfterem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser bei 198—200° schmolz. Dasselbe erwies sich als Hyoscin-Goldchlorid. Sonderbarerweise gelang es uns nur aus der von Th. Schuchardt bezogenen Scopoliawurzel das erwähnte Doppelsalz zu gewinnen, wogegen wir dasselbe bei der Verarbeitung der übrigen Materialien nicht beobachtet haben.

Der bei der dritten Fällung resultierende Niederschlag hatte meist eine mehr pulvrige Beschaffenheit. Derselbe löste sich verhältnismäfsig rasch und leicht in heifsem Wasser auf, um sich beim Erkalten der Lösung blättrig-krystallinisch wieder auszuscheiden. Nach wiederholter Umkrystallisation resultierten glänzende, goldgelbe, bei 159 bis 160° C. schmelzende Blättchen, welche sich bei weiterer Prüfung als Hyoscyamin-Goldchlorid herausstellten.

Aus den übrigen Fällungen, sowie aus den Mutterlaugen wurde ein gelbes, flockiges Golddoppelsalz erhalten, welches beim Umkrystallisieren aus heifsem Wasser zusammenballte, um schliefslich zu einem öligen Liquidum zusammenzufliefsen. Nach wiederholter Umkrystallisation resultierte dasselbe in hellgelben, warzenförmigen Krystallen, welche bei 136 bis 138° C. schmolzen. Bei näherer Untersuchung erwies sich dieses Doppelsalz als Atropin-Goldchlorid.

Die Menge dieser Golddoppelsalze, welche wir aus den verschiedenen Materialien zu isolieren vermochten, war eine sehr verschiedene. So lieferte das Rohalkaloid, welches von uns aus der von Schuchardt bezogenen Scopoliawurzel dargestellt worden war, ungefähr gleiche Mengen an Atropin-Goldchlorid und Hyoscyamin-Goldchlorid, wogegen die Menge des Hyoscin-Goldchlorids, die wir daraus isolieren konnten, im Vergleich zu der der beiden anderen Doppelsalze, nur sehr gering war. Ebenso konnten aus käuflichem Scopoleïn von Schuchardt etwa gleiche Mengen von Atropin- und Hyoscyamin-Goldchlorid, dagegen kein Hyoscin-Goldchlorid isoliert werden.

Wesentlich anders gestaltete sich das Resultat bei der Verarbeitung von Rohalkaloid, welches aus einer von Merck bezogenen Scopoliawurzel dargestellt war, indem neben geringen Mengen von Atropin-Goldchlorid nur Hyoscyamin-Goldchlorid erhalten wurde. Dagegen resultierte aus dem Scopoleïn, welches uns Herr E. Merck freundlichst zur Disposition stellte, sowohl Atropin-, als auch Hyoscyamin-Goldchlorid, während ein anderes, im August 1885 aus derselben Quelle bezogenes Scopoleïn fast nur aus unreinem Atropin bestand.

Die überaus wechselnden Mengen der einzelnen Alkaloide, welche wir unter gleichen Versuchsbedingungen aus Scopoliawurzel und aus sogenanntem Scopoleïn verschiedener Provenienz erhielten, liefern den Beweis, dafs die betreffenden Basen in der Scopoliawurzel in sehr variabeln Mengenverhältnissen enthalten sind. Es liegt daher die Vermutung nahe, dafs sowohl das Alter der Pflanze, als auch der Standort und die Zeit, zu welcher das Material eingesammelt wird, einen wesentlichen Einflufs auf den Gehalt und auf die chemische Natur der erzeugten Alkaloide ausüben.

Durch diese Beobachtungen findet auch die an sich befremdende Thatsache vielleicht eine Erklärung, dafs E. Schmidt[1]) aus den von

[1]) Annalen der Chemie 208, p. 203.

ihm dargestellten Daturaalkaloiden fast nur Atropin isolieren konnte, wogegen das von Ladenburg[1]) untersuchte Merck'sche Daturin im Wesentlichen nur aus Hyoscyamin bestand. Auf die gleiche Ursache ist auch vielleicht zurückzuführen, dafs Ladenburg[2]) das Duboisin früher mit dem Hyoscyamin, in jüngster Zeit dagegen mit dem Hyoscin identifizierte.[3])

A. Atropin.

Die Hauptmenge des aus der Scopoliawurzel isolierten Golddoppelsalzes des Atropins schied sich erst beim längeren Stehen der Mutterlaugen in flachen Schalen aus, ein anderer Teil desselben wurde allerdings auch, namentlich aus den atropinreicheren Rohmaterialien, durch direkte Fällung in gelben Flocken erhalten, welche in heifsem Wasser zu einem öligen Liquidum zusammenflossen. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heifsem, salzsäurehaltigem Wasser, in welchem es sich in Folge der geringen Oberfläche, die die zu öligen Tropfen zusammenschmelzenden Massen bieten, nur langsam auflöst, resultierte schliefslich das Atropin-Goldchlorid in hellgelben, warzenartigen Gebilden von 1 bis 7 mm Durchmesser, deren Schmelzpunkt in Übereinstimmung mit den Angaben Ladenburg's bei 136 bis 138° C. lag. Die gesättigte Lösung des Doppelsalzes trübte sich zunächst milchig beim Erkalten, um dann erst bei längerem Stehen jene eigentümlichen Krystallaggregate auszuscheiden.

Die Analyse des bei 100° getrockneten, krystallwasserfreien Doppelsalzes ergab folgende Zahlen:

I. 0,1472 Substanz lieferte:

$$0{,}1770 = CO_2$$
$$0{,}0536 = H_2O$$
$$0{,}0462 = Au$$

II. 0,1694 Substanz, im Tiegel bis zum konstanten Gewicht geglüht, gaben: 0,0524 Au.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3$, HCl, $AuCl_3$
C	= 32,78 Proz.	—	= 32,48 Proz.
H	= 4,04 „	—	= 3,82 „
Au	= 31,38 „	= 30,93 Proz.	= 31,23 „

[1]) Annalen der Chemie 206, p. 291.
[2]) Annalen der Chemie 206, p. 289.
[3]) Ber. d. d. chem. Gesellschaft 20, p, 1661.

Behufs Gewinnung der freien Base wurde dieses Golddoppelsalz in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das farblose Filtrat vorsichtig eingedampft und die restierende, ziemlich konzentrierte Flüssigkeit mit Kaliumcarbonatlösung im Überschuss versetzt. Nach 24stündigem Stehen schieden sich aus der zunächst milchartigen Flüssigkeit reichliche Mengen der reinen Base in Gestalt von weifsen, krystallinischen Krusten aus. Letztere wurden gesammelt, mit kleinen Mengen kalten Wassers gewaschen, zwischen porösen Thonplatten geprefst und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die best ausgebildeten Krystalle wurden gewöhnlich erhalten, wenn wir die Base in starkem Alkohol lösten, die Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzten und dann die Mischung der freiwilligen Verdunstung überliefsen.

Durch Ausschütteln mit Äther konnte den stark alkalischen, pottaschehaltigen Mutterlaugen noch eine geringe Menge Alkaloid entzogen werden, welches jedoch weniger leicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Die durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhaltene Base bildete farblose, glänzende, spiefsige Krystalle, welche scharf bei 115° C. schmolzen und auch in dem sonstigen Verhalten genau mit dem Atropin der Belladonna übereinstimmten. Die Übereinstimmung wurde durch die physiologische Wirkung, die Reaktionen von Gerrard, Vitali, Flückiger (Rötung von Phenolphtaleïnpapier), sowie endlich durch die bekannte Spiraeageruchsreaktion konstatiert.

Die Analyse der zuvor getrockneten Base lieferte folgende Zahlen:

0,2666 Atropin gaben bei der Verbrennung mit vorgelegter reduzierter Kupferspirale:

$$0{,}6888 = CO^2.$$
$$0{,}1690 = H^2O.$$

Gefunden:	Berechnet für $C^{17}H^{23}NO^3$
C = 70,46 Proz.	= 70,58 Proz.
H = 7,55 „	= 7,96 „

Obschon die Eigenschaften des im Vorstehenden beschriebenen Golddoppelsalzes, sowie das Verhalten der aus demselben isolierten Base keinen Zweifel darüber liefsen, dafs das eine von den aus der Scopoliawurzel isolierten Alkaloiden als Atropin anzusprechen ist, haben wir es doch nicht für überflüssig gehalten, auch noch die charakteristischen Spaltungs-

produkte letzterer Base, das Tropin und die Atropasäure, in den Bereich unserer Untersuchungen zu ziehen. Die Spaltung des Scopolia-Atropins gelangte in der Weise zur Ausführung, dafs wir die schwach saure Lösung des Alkaloids mit gesättigtem Barytwasser im starken Überschuss versetzten und die Mischung alsdann, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, zwölf Stunden lang kochten. Der eingetrockneten Masse konnte alsdann durch Extraktion mit Äther eine Base entzogen werden, welche nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als ein farbloser, allmählich zu einer weifsen Krystallmasse erstarrender Syrup verblieb. Zur Analyse wurde die neue Base in ein Golddoppelsalz verwandelt, welches beim freiwilligen Verdunstenlassen seiner Lösung in regulären Würfeln resultiert, die häufig, ähnlich wie die Salmiakkrystalle, eine federbartartige Gruppierung zeigten. Sowohl durch die Form, als auch durch den Schmelzpunkt: 210 bis 212° C., und durch die Zusammensetzung charakterisierte sich dieses Salz als Tropin-Goldchlorid.

Die Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

0,270 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1103 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C^8H^{15}NO, HCl, AuCl^3$
Au 40,85	40,92

Zur Gewinnung des zweiten Spaltungsproduktes, der Atropasäure, wurde die von Tropin befreite Barytmasse mit Salzsäure übersättigt und abermals mit Äther ausgeschüttelt. Bei der freiwilligen Verdunstung des Lösungsmittels schieden sich glänzende, blättrige Krystalle aus, die nach der Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol alle Eigenschaften der Atropasäure zeigten. Schmelzpunkt: 106° C.

Das Scopolia-Atropin erleidet somit durch Barythydrat die nämliche Spaltung in Tropin und Atropasäure, wie das unter den gleichen Bedingungen bei dem aus Belladonna dargestellten Atropin der Fall ist.

B. Hyoscyamin.

Das im Vorstehenden als Hyoscyamin-Goldchlorid angesprochene Doppelsalz resultierte in lockeren, wohl ausgebildeten, stark glänzenden Blättchen, welche in Übereinstimmung mit den Angaben, welche Ladenburg über das Hyoscyamin-Goldchlorid macht, bei 159—160° C. schmolzen.

Die Analysen des bei 100° getrockneten Doppelsalzes ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1132 Substanz lieferten:

0,1342 = CO^2
0,0374 = H^2O
0,0352 = Au

II. 0,2076 Substanz gaben:

0,2511 = CO^2
0,0851 = H^2O
0,0648 = Au

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C^{17}H^{23}NO^3$, HCl, $AuCl^3$
C	32,33 Proz.	32,54 Proz.	32,48 Proz.
H	3,67 „	4,55 „	3,82 „
Au	31,09 „	31,22 „	31,23 „

Die Darstellung der freien Base aus obigem Golddoppelsalze wurde in analoger Weise ausgeführt wie die des Atropins aus dem Atropin-Goldchlorid. Das Scopolia-Hyoscyamin resultierte hierbei in zarten, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 106 bis 107° C., welche in ihren Eigenschaften und in ihren Reaktionen vollständig mit der aus Hyoscyamus dargestellten Base übereinstimmten. Die Analyse der freien Base ergab folgende Zahlen:

0,1744 Substanz lieferten:

0,4486 = CO^2
0,1254 = H^2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{17}H^{23}NO^3$
C	= 70,53 Proz.	= 70,58 Proz.
H	= 7,98 „	= 7,96 „

Zur weiteren Identifizierung haben wir auch das Scopolia-Hyoscyamin durch Barythydrat, in analoger Weise wie das Scopolia-Atropin, gespalten (s. S. 196) und auch hier als Zersetzungsprodukte Tropin und Atropasäure isoliert.

Das Tropin-Goldchlorid resultierte auch hier in würfelförmigen, federbartartig gruppierten, goldgelben Krystallen, welche unter Aufschäumen bei 210 bis 211° schmolzen.

Die Analyse desselben lieferte folgende Zahlen:

0,3648 Substanz hinterliefsen, im Tiegel bis zum konstanten Gewicht geglüht: 0,1495 Au.

Gefunden:	Berechnet für $C^8H^{15}NO, HCl, AuCl^3$
40,98 Proz. Au	40,92 Proz. Au

Die Atropasäure blieb nach dem Abdestillieren des Äthers zunächst als ein öliges Liquidum zurück, welches jedoch schon nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch aus Äther und Petroleumäther konnte der Eine von uns (H.) diese Säure mit Leichtigkeit in wohl ausgebildete, farblose Krystalle verwandeln. Zu diesem Zweck wurde die Säure in einer geringen Menge siedenden Äthers gelöst, der Lösung alsdann ein gröfseres Volum siedenden Petroleumäthers zugefügt und das Gemisch nach kurzem Absetzen zur Krystallisation bei Seite gestellt. Der Schmelzpunkt der auf diese Weise gereinigten Säure lag bei 106 bis 107° C.

Bei der Verbrennung gaben 0,1664 Substanz folgende Daten:

$$0,4450 = CO^2, \ 0,0834 = H^2O.$$

Gefunden:	Berechnet für $C^9H^8O^2$
C = 72,93 Proz.	= 72,97 Proz.
H = 5,56 „	= 5,41 „

Durch obiges Verhalten dürfte die Identität des Scopolia-Hyoscyamins mit dem Hyoscyamin aus *Hyoscyamus niger* zur Genüge bewiesen sein.

C. Hyoscin.

Das Hyoscin-Goldchlorid unterscheidet sich nach Ladenburg (l. c.) von dem Hyoscyamin-Goldchlorid durch geringere Löslichkeit, schwächeren Glanz, höheren Schmelzpunkt (196 bis 198° C.) und bessere Ausbildung der Krystalle. Das Golddoppelsalz, welches wir aus den ersten Fällungen der Scopoliaalkaloide (aus Wurzel, die von Schuchardt bezogen war) durch oft wiederholtes Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser erhielten, stimmte in seinem Verhalten mit obigen Angaben überein. Nur wollte es uns bei der relativ kleinen Menge, welche uns nur zu Gebote stand, nicht gelingen, das Salz in Krystallen zu erhalten, die eine bessere Ausbildung zeigten wie die des Hyoscyamin-Goldchlorids. Der Schmelzpunkt dieses Salzes lag konstant bei 198 bis 199° C., und zwar fand beim Schmelzen, ebenso wie bei dem als Vergleichsobjekt dienenden Hyoscin-Goldchlorid aus Hyoscyamus, lebhaftes Aufschäumen statt.

Die Analyse dieses Doppelsalzes lieferte folgende Zahlen:

0,1698 Substanz gaben:

$$0{,}2019 = CO^2$$
$$0{,}0538 = H^2O$$
$$0{,}0531 = Au$$

Gefunden:	Berechnet für $C^{17}H^{23}NO^3$, HCl, $AuCl^3$
C = 32,42 Proz.	= 32,48 Proz.
H = 3,52 „	= 3,82 „
Au = 31,27 „	= 31,23 „

Auf die Darstellung der freien Base, sowie auf die Spaltung derselben durch Barythydrat haben wir vorläufig aus Mangel an ausreichendem Material verzichten müssen. Wir mufsten uns daher zunächst damit begnügen, die mydriatische Wirkung des salzsauren Salzes konstatieren zu lassen, was bereitwilligst durch Herrn Dr. Limbourg hierselbst an dem Auge einer Katze zur Ausführung gelangte. Trotz dieser lückenhaften Versuche haben wir vorläufig keine Veranlassung, an der Identität des Scopolia-Hyoscins mit dem Hyoscin des *Hyoscyamus niger* zu zweifeln.

D. Die Bestandteile der letzten Mutterlaugen der Goldsalze.

(Nach H. Henschke.)

Als aus den Mutterlaugen, welche bei der Fällung und Umkrystallisation der im Vorstehenden beschriebenen Golddoppelsalze resultierten, nach vorsichtigem Eindampfen und nach längerem Stehen in flachen Schalen keine weitere Abscheidung von Hyoscyamin-, bezüglich von Atropin-Goldchlorid mehr stattfand, wurden dieselben vereinigt und zunächst auf ein kleines Volum bei mäfsiger Wärme verdunstet. Beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich nicht unbeträchtliche Mengen eines schweren, fein krystallinischen, dunkelgoldgelben Doppelsalzes aus, dessen Menge sich beim weiteren Einengen noch wesentlich vermehrte. Dieses Doppelsalz erwies sich jedoch bei näherer Prüfung nicht als Goldverbindung eines weiteren Mydriaticum, sondern vielmehr als das Golddoppelsalz des Tropins. Durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser konnte dasselbe leicht in kleine, wohl ausgebildete Würfel von federbartartiger Gruppierung übergeführt werden, die in ihren Eigenschaften vollkommen mit dem Golddoppelsalze übereinstimmten, welches bei der Spaltung des Scopolia-

Atropins und -Hyoscyamins durch Barythydrat resultierte. Auch bei langsamer Verdunstung der bezüglichen Lösungen schied sich das Tropin-Goldchlorid nur in kleinen, mehr oder minder durchsichtigen Würfeln ab, welche bei 210 bis 211° C. unter Aufschäumen schmolzen. Grofse, tafelförmige Krystalle, wie sie seiner Zeit E. Schmidt[1]) von dem Tropin-Goldchlorid erhielt, konnten nicht gewonnen werden.

Die Analysen dieses Golddoppelsalzes ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1664 g zuvor getrockneter Substanz lieferten:
0,123 g CO_2, 0,0562 g H_2O und 0,0672 g Au.

II. 0,2734 g Substanz lieferten:
0,2008 g CO_2, 0,0856 g H_2O und 0,112 g Au.

III. 0,2702 Substanz lieferten:
0,1950 g CO_2, 0,0794 g H_2O und 0,1102 g Au.

IV. 0,6009 Substanz hinterliefsen, im Tiegel bis zum konstanten Gewicht geglüht = 0,2455 Au.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C	= 20,15 Proz.	= 20,03 Proz.	= 19,68 Proz.	—
H	= 3,75 „	= 3,47 „	= 3,26 „	—
Au	= 40,38 „	= 40,96 „	= 40,78 „	= 40,75 Proz.

Berechnet für: $C^8H^{15}NO$, HCl, $AuCl^3$

C = 19,97 Proz.
H = 3,33 „
Au = 40,92 „

Ein Teil des aus den Mutterlaugen gewonnenen Tropin-Goldchlorids wurde zur weiteren Charakterisierung in die freie Base und in das Platindoppelsalz übergeführt.

Zu diesem Zwecke wurde die Lösung des Tropin-Goldchlorids durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das farblose Filtrat vom ausgeschiedenen Schwefelgold zur Trockne verdampft, der Rückstand mit starker Kalilauge durchfeuchtet und hierauf wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers verblieb das Tropin als ein hellgelb gefärbter, allmählich krystallinisch erstarrender Syrup. Der Schmelzpunkt dieses noch nicht ganz reinen Tropins lag bei 56° C., nachdem dasselbe durch Destillation gereinigt war, dagegen bei 60° C.

---

[1]) Annalen der Chemie 208, p. 215.

Das aus diesem Tropin dargestellte Platindoppelsalz resultierte in wohl ausgebildeten, orangeroten, monoklinen Krystallen, welche bei 198 bis 200° schmolzen.

Die Analyse desselben lieferte folgende Zahlen:

I. 0,1478 g des krystallwasserfreien Salzes ergaben 0,0418 g Pt.,
II. 0,4858 g " " " " 0,1361 g Pt.

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$(C^8H^{15}NO, HCl)^2 PtCl^4$
Pt = 28,28 Proz.	= 28,01 Proz.	= 28,12 Proz.

Behufs weiterer Untersuchung der letzten Mutterlaugen des Tropingoldchlorids wurden dieselben durch Schwefelwasserstoff von Gold befreit, das filtrierte Liquidum auf ein kleines Volumen eingedampft, und der Rückstand wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers verblieb ein weifser, krystallinischer Rückstand, der im Wesentlichen die Eigenschaften und den Schmelzpunkt der Atropasäure zeigte. Nach Überführung in das Calciumsalz resultierten beim freiwilligen Verdunsten farblose, tafelförmige Krystalle von atropasaurem Calcium.

Die Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

0,4648 g lufttrockner Substanz verloren nach siebentägigem Stehen über Schwefelsäure 0,0448 g an Gewicht. Durch weiteres Trocknen bei 100 bis 110° fand nur noch eine sehr geringe Gewichtsabnahme statt, die jedoch wohl mehr auf einen Verlust an Atropasäure, als auf den von Krystallwasser zurückzuführen ist.

Gefunden:	Berechnet für $(C^9H^7O^2)^2 Ca + 2H^2O$
H^2O = 9,63 Proz.	= 9,73 Proz.

0,4171 g wasserfreier Substanz ergaben 0,0698 g CaO.

Gefunden:	Berechnet für $(C^9H^7O^2)^2Ca$
CaO = 16,73 Proz.	= 16,76 Proz.

Dem analysierten Salze kommt somit die Formel:

$$(C^9H^7O^2)^2 Ca + 2H^2O$$

zu. Kraut[1]) erhielt das Calciumsalz der Atropasäure mit ver-

[1]) Annalen d. Chemie, p. 134, 194.

schiedenem Krystallwassergehalte: $1^1/_2$, 2 und 3 Mol. H^2O, in grofsen, glasglänzenden, tafelförmigen Krystallen.

Das gleichzeitige Vorkommen von Tropin und Atropasäure in den letzten Mutterlaugen von der Verarbeitung der Scopoliabasen dürfte wohl darauf hinweisen, dafs diese Körper nur als Spaltungsprodukte des Hyoscyamins und Atropins anzusehen sind, welche sich erst sekundär bei der Verarbeitung, bezüglich Trennung der Scopoliaalkaloide gebildet haben. Ob die Scopoliawurzel an sich bereits geringe Mengen von Tropin und Atropasäure enthält, müssen wir dahingestellt sein lassen.

Aus den im Vorstehenden beschriebenen Versuchen geht somit hervor, dafs die Alkaloide der Wurzel von *Scopolia japonica*, ebenso wie das sogenannte Scopoleïn des Handels, aus einem in den Mengenverhältnissen sehr wechselnden Gemisch von Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin bestehen.

E. Cholin.

Das Vorkommen von Cholin, vermutlich als Spaltungsprodukt der Lecithine, ist in neuerer Zeit in einer sehr grofsen Zahl von Vegetabilien und vegetabilischen Präparaten verschiedenen Ursprungs, unter Anderem auch im *Extractum Belladonnae* und im *Extractum Hyoscyami*,[1]) konstatiert worden. Es lag die Vermutung nahe, dafs sich diese Base auch aus dem Extrakt der Scopoliawurzel würde isolieren lassen. Der Versuch hat in der That diese Vermutung bestätigt.

Zur Darstellung des Cholins wurde das von Alkaloiden und von Scopoletin (s. folgende Abhandlung) befreite Extrakt mit Wasser verdünnt, die Lösung mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit und durch Eindampfen von Schwefelwasserstoff befreit. Aus dieser Lösung wurde das Cholin nach den Angaben von R. Böhm[2]) durch gesättigte Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung ausgefällt, der graugelbe Niederschlag durch feuchtes Silberoxyd zerlegt und die Lösung der freien Base schliefslich in das Platindoppelsalz übergeführt. Da letzteres jedoch noch nicht die gewünschte Krystallisationsfähigkeit besafs, wurde es abermals durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das gebildete Hydrochlorat verdunstet und endlich in alko-

---

1) H. Kunz, dieses Archiv 1885, p. 704.

2) Archiv f. exp. Pathol. und Pharmacol. 19, p. 70.

holischer Lösung mit Quecksilberchlorid gefällt. Das aus diesem Quecksilberdoppelsalze von Neuem dargestellte Platinsalz lieferte ohne Weiteres die charakteristischen, übereinander geschobenen, tafelförmigen Krystalle des Cholinplatinchlorids.

Die Analyse derselben ergab folgende Daten:

0,246 g Substanz lieferte 0,077 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(C^5H^{14}NOCl)^2PtCl^4$
Pt. = 31,31 Proz.	= 31,60 Proz.

13. Über einige stickstofffreie Bestandteile der Wurzel von Scopolia japonica.

Von Dr. Hermann Henschke.

In der vorstehenden Abhandlung wurde bereits erwähnt, dafs Eykman aufser dem Alkaloidgemisch Scopoleïn noch ein Glykosid, das Scopolin, sowie dessen Spaltungsprodukt, das Scopoletin, aus der Scopoliawurzel isolierte. Das von Langgaard dargestellte Alkaloid Rotoin dürfte wohl mit dem einen oder den anderen der im Vorstehenden beschriebenen mydriatisch wirkenden Alkaloide zu identifizieren sein. Das Rotoin des Handels dagegen ist keine Pflanzenbase, wie ich im Nachstehenden zeigen werde.

Von der Untersuchung des von Eykman als Scopolin bezeichneten Glykosides habe ich Abstand genommen, da es mir nicht gelang, dasselbe in einer zur näheren Charakterisierung ausreichenden Menge zu erhalten, dagegen ist es mir gelungen, die Identität seines Spaltungsproduktes, des Scopoletins, mit dem Schillerstoff der *Atropa Belladonna*, der sogenannten Chrysatropasäure von Kunz, nachzuweisen.

Scopoletin.

Wie schon erwähnt, ist das Scopoletin ein Spaltungsprodukt des Glykosids Scopolin. Die Darstellung desselben wurde in folgender Weise ausgeführt:

Der Chloroformauszug, dem durch schwefelsäurehaltiges Wasser das Alkaloid entzogen worden war, wurde vollständig verdunstet. Es

hinterblieb hierbei eine braune, syrupöse Masse, welche nach wochenlangem Stehen zum Teil krystallinisch erstarrte. Diese Masse wurde hierauf mit heifsem Äther mehrere Male ausgezogen und die Ätherauszüge, welche die Krystalle gelöst hatten, der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Hierbei hinterblieb abermals eine braune, zum Teil krystallinische Masse, welche jedoch durch Waschen mit kleinen Mengen kalten Äthers von der sich darin lösenden braunen und dickflüssigen Substanz befreit werden konnte. Aus absolutem Alkohol einige Male umkrystallisiert, resultierte sodann in geringer Menge ein Körper, welcher aus schwach gelbgefärbten, prismatischen Krystallen bestand. Dieselben zeigten den Schmelzpunkt 198^0 und erwiesen sich als identisch mit dem von Eykman aufgefundenen Scopoletin.

Die Ausbeute des auf diese Weise dargestellten Körpers war jedoch nur eine verschwindend kleine; die gesamte Menge bestand nur aus wenigen gut ausgebildeten Krystallen, wogegen Eykman angibt, auf diesem Wege einen ziemlich bedeutenden Ertrag an Scopoletin erhalten zu haben.

Es lag daher die Vermutung nahe, dafs sich das Glykosid noch in grösserer Menge im unzersetzten Zustande in dem Wurzelextrakt befand und dafs sich die vollständige Spaltung desselben erst durch weiteren Zusatz von Schwefelsäure würde bewerkstelligen lassen. In der That gab eine Probe des stark angesäuerten Extraktes eine neue Menge Scopoletin ab, als ich dasselbe mit einem gleichen Volumen Chloroform ausschüttelte. Jedoch auch hier war die gewonnene Menge des Körpers verhältnismäfsig nur unbedeutend.

Der Gesamtmenge des Wurzelextraktes wurde daher eine neue Menge von verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt und dasselbe dann sechs Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers auf freiem Feuer gekocht. Die Flüssigkeit schäumte hierbei stark auf und zeigte einen eigentümlichen, süfslich narkotischen Geruch.

Nach dem Erkalten wurde sie nun so lange mit einer gleichen Menge Äther ausgeschüttelt, bis lezterer ganz farblos war und nichts mehr aufnahm. Die gelbgefärbten Ätherauszüge hinterliefsen nach dem Abdestillieren eine beträchtliche Menge unreinen Scopoletins. Dasselbe war zum Teil körnig krystallinisch und nur durch unbedeutende Mengen von braunem Farbstoff und Harz verunreinigt. Dieses so erhaltene Scopoletin wusch ich behufs weiterer Reinigung einige Male mit kleinen

Quantitäten verdünnten Alkohols (ungefähr 40 proz.) und krystallisierte es dann aus siedendem absoluten Alkohol um.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhielt ich auf diese Weise den gesuchten Körper in schönen, gut ausgebildeten Krystallen, aus Prismen bestehend, welche zu fächerartigen Büscheln vereinigt waren. Die Krystalle waren schwach gelb gefärbt und zeigten bei durchfallendem Licht Perlmutterglanz.

Die letzten dunkelbraun gefärbten Mutterlaugen des Scopoletins befreite ich vom Alkohol und entzog dem Rückstande das Scopoletin durch oftmaliges Ausziehen mit siedendem Wasser, von welchem dasselbe aufgenommen wurde. Ich fand jedoch, dafs hierbei stets ein brauner Farbstoff in die wässerige Lösung mit überging, welchen ich schliefslich dadurch beseitigte, dafs ich die Mutterlauge vorsichtig mit Bleiacetatlösung versetzte. Der hierdurch erzeugte, dunkelbraun gefärbte Niederschlag enthielt nur wenig Scopoletin. Die filtrierte Flüssigkeit wurde daher mit Ammoniak versetzt und auf diese Weise ein bedeutender, schwach gelb gefärbter Niederschlag von Scopoletinblei erhalten. Letzteren zerlegte ich mit Schwefelwasserstoff, filtrierte die Flüssigkeit siedend heifs von dem ausgefällten Schwefelblei ab und dampfte sie dann zur Trockne ein. Dem Rückstande wurde schliefslich das Scopoletin durch absoluten Alkohol entzogen.

Eine grössere Menge von Scopolin, welches von Eykman als die glykosidartige Muttersubstanz des Scopoletins charakterisiert wird, habe ich nicht gewinnen können. Kunz gibt ebenfalls an, dafs er bei der Darstellung der Chrysatropasäure aus dem Belladonnaextrakt kein Glycosid erhalten habe.

Die Ausbeute an Scopoletin aus der Scopoliawurzel war eine relativ gute.

Kunz[1]) gibt an, aus 20,0 kg Extrakt (Rückstände der Atropindarstellung) noch nicht 20,0 g, also noch nicht 0,1 Proz. der mit dem Scopoletin identischen (s. unten) Chrysatropasäure erhalten zu haben, während Paschkis[2]) aus 10,0 kg Tollkirschen noch nicht einmal 0,001 Proz. Ausbeute gewinnen konnte. Ich erzielte bei einer Verarbeitung von 15,0 kg Wurzel = 1,5 kg dickflüssigen Extraktes 2,35 g, also 0,156 Proz. Scopoletin.

---

1) Dieses Archiv 1885, p. 728.

2) Dieses Archiv 1885, p. 543.

Das von mir auf oben angegebene Weise aus der Scopoliawurzel isolierte Scopoletin bildete, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, fast farblose, gut ausgebildete Prismen, welche zu fächerförmigen Büscheln vereinigt waren. Die Krystalle waren sehr leicht zerbrechlich. Bei durchfallendem Lichte zeigten sie vollkommenen Perlmutterglanz. Aus siedendem Wasser umkrystallisiert, bildete der Körper lange, haarfeine, matte Nadeln.

Der Schmelzpunkt des Scopoletins lag in Übereinstimmung mit den Angaben von Eykman bei 198 bis 199^0 C. (uncor.)

Zur Elementaranalyse verwandte ich den mehrmals aus absolutem Alkohol und aus siedendem Wasser umkrystallisierten Körper.

Derselbe verlor bei 100^0 getrocknet nichts an Gewicht, war also frei von Krystallwasser.

I. 0,158 Substanz lieferten:

$0{,}3586 = CO^2$; $0{,}0590 = H^2O$.

II. 0,2036 Substanz lieferten:

$0{,}4622 = CO^2$; $0{,}0771 = H^2O$.

III. 0,2514 Substanz lieferten:

$0{,}5714 = CO^2$; $0{,}0952 = H^2O$.

IV. 0,2026 Substanz lieferten:

$0{,}4664 = CO^2$; $0{,}0758 = H^2O$.

	I.	II.	III.	IV.
C	= 61,89 Proz.	= 61,91 Proz.	= 61,85 Proz.	= 62,78 Proz.
H	= 4,14 „	= 4,20 „	= 4,20 „	= 4,01 „

Eykman ermittelte für das Scopoletin folgende Werte:

	I.	II.	III.
C	= 61,20 Proz.	= 60,98 Proz.	= 61,41 Proz.
H	= 4,20 „	= 4,16 „	= 4,05 „

Sowohl Eykman, als auch Paschkis und Kunz sprachen bereits die Vermutung aus, dafs das Scopoletin der Scopoliawurzel mit dem Schillerstoff der *Atropa Belladonna* (der Chrysatropasäure) identisch sei, ohne jedoch hierfür direkte Beweise beizubringen. Da Herr Prof. E. Schmidt, durch freundliche Vermittelung von Herrn Prof. R. Böhm in Leipzig, die Güte hatte, mir eine Probe der von Kunz dargestellten Chrysatropasäure zur Verfügung zu stellen, bot ein Vergleich der beiden Substanzen keinerlei Schwierigkeiten. Es stellte sich hierbei heraus, dafs beide Körper, sowohl in dem Aufsern, als auch in der Zusammensetzung, den Schmelzpunkten, den Löslich-

keitsverhältnissen und den Reaktionen vollkommen übereinstimmen, so dafs an der Identität beider Schillerstoffe nicht zu zweifeln ist.

Die Analyse der Kunz'schen Chrysatropasäure lieferte folgende Werte:

C = 61,82 Proz.
H = 4,38 „

Kunz selbst fand folgende Daten:

	I.	II.	III.
C	= 61,83 Proz.	= 62,26 Proz.	= 62,05 Proz.
H	= 4,24 „	= 4,23 „	= 4,27 „

Der Schmelzpunkt beider Verbindungen lag bei 199° C. (uncor.). In kaltem Wasser waren beide Körper schwer löslich, leichter löslich dagegen in siedendem Wasser, in Alkohol, Chloroform und Essigsäure. Die wässerige Lösung besafs schwach saure Reaktion. Sowohl die wässerige, als auch die alkoholische Lösung beider Substanzen zeigten schön chininblaue Fluoreszenz, welche auf Zusatz von ätzenden oder kohlensauren Alkalien in ein prächtiges Blaugrün überging, um auf Zusatz von Mineralsäuren wieder zu verschwinden, bezüglich in Blau wieder zurückverwandelt zu werden.

In Ammoniak lösten sich beide Körper leicht zu stark blaugrün fluoreszierenden Flüssigkeiten auf, welche jedoch beim Verdunsten die gelösten Verbindungen unverändert zurückliefsen. Auf alkalische Silber- und Kupferlösung wirken beide Verbindungen beim Erwärmen stark reduzierend ein. Goldchlorid ruft zunächst eine kobaltblaue Färbung hervor, um nach einiger Zeit, schneller beim Erwärmen, reduziert zu werden. Eisenchlorid färbt die wässerigen Lösungen zunächst schön grün; nach einiger Zeit scheidet sich dann ein schmutzig grüner Niederschlag ab. Konzentrierte Salpetersäure ruft in der wässerigen Lösung beider Körper sofort eine schwarzgrüne Färbung hervor, während Chromsäure unter Abscheidung von Chromhydroxyd reduziert wird.

Fügt man zu der wässerigen Lösung beider Verbindungen einige Tropfen verdünnter Kaliumpermanganatlösung zu, so tritt eine schön dunkelgrüne Färbung und schön blaue Fluoreszenz auf. Setzt man alsdann der Flüssigkeit noch einen Tropfen Schwefelsäure zu, so geht die Farbe der Flüssigkeit in Indigoblau über. Beim Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure tritt eine schön rote, jedoch bald wieder verschwindende Färbung ein.

Die vorstehenden Reaktionen, welche von Eykman und von Kunz für das Scopoletin, bezüglich für die Chrysatropasäure als charakteristisch beschrieben wurden, traten bei dem von mir angestellten Parallelversuche in vollständig übereinstimmender Weise ein, so dafs ich nicht nur die exakten Angaben jener Forscher bestätigen, sondern auch die Identität von Scopoletin und Chrysatropasäure konstatieren konnte.

Paschkis macht darauf aufmerksam, dafs die Sonnenschein'sche Äsculinreaktion auch für den Schillerstoff der Belladonna charakteristisch sei. Dasselbe gilt auch für das Scopoletin. Befeuchtet man einige Krystalle der einen oder der anderen Verbindung mit konzentrierter Salpetersäure, so werden dieselben braun gefärbt, eine Färbung, die auf Zusatz von Ammoniak in Blutrot übergeht.

Obschon es mir vorläufig nicht möglich war, die Versuche zur Feststellung der Molekularformel und der Konstitution jenes Schillerstoffes zu einem befriedigenden Abschluss zu bringen, so möge es mir doch gestattet sein, einige Bemerkungen über die bezüglichen Versuche hier anzureihen.

Kunz glaubt, dafs der Schillerstoff der Belladonna ein Abkömmling des Naphtalins sei und in naher Beziehung zum Oxynaphtochinon stehe. Er gibt ihm infolgedessen die Formel $C^{12}H^{10}O^5$.

Eykman[1]) hingegen spricht die Vermutung aus, dafs das Scopoletin identisch mit dem Methyläsculetin sei und ihm daher die empirische Formel $C^{10}H^8O^4$ zukomme.

Vergleicht man die Daten der bisher ausgeführten Analysen, so findet sich allerdings, dafs von Kunz sowohl, als auch vom Verfasser fast stets ein höherer Kohlenstoffgehalt aufgefunden wurde, als der Formel $C^{12}H^{10}O^5$ zukommt.

Diese verlangt:

C = 61,54 Proz.
H = 4,27 „
O = 34,19 „

Methyläsculetin ($C^{10}H^8O^4$) dagegen hat folgende proz. Zusammensetzung:

C = 62,50 Proz.
H = 4,16 „
O = 33,34 „

---

1) Phytoch. Notizen 10, No. VIII: Über „Skimmia japonica“.

Nur Eykman's Analysen würden für erstere Formel genügende Anhaltspunkte geben. Er fand:

	I.	II.	III.
C	= 61,20 Proz.	= 60,98 Proz.	= 61,41 Proz.
H	= 4,20 „	= 4,16 „	= 4,05 „

Dagegen fand Verfasser, wie oben bereits angegeben:

	I.	II.	III.	IV.
C	= 61,89 Proz.	= 61,91 Proz.	= 61,85 Proz.	= 62,78 Proz.
H	= 4,14 „	= 4,20 „	= 4,20 „	= 4,01 „

Kunz ermittelte folgende Werte:

C	= 61,83 Proz.	= 62,26 Proz.	= 62,05 Proz.
H	= 4,24 „	= 4,23 „	= 4,27 „

Eine vom Verfasser ausgeführte Analyse der von Kunz dargestellten Chrysatropasäure ergab ebenfalls:

C = 61,82 Proz.
H = 4,38 „

Obschon die vorstehenden Daten mit der Formel des Methyläsculetins ziemlich gut im Einklang stehen und auch die Reaktionen dieses Schillerstoffes entschieden an die des Äesculetins, dem Spaltungsprodukte des Asculins, erinnern, so dürfte es doch gewagt sein, das Scopoletin Eykman's, bezüglich die damit identische Chrysatropasäure Kunz's ohne näheres Studium mit einem Methyläsculetin zu identifizieren. Jedenfalls ist dieser Schillerstoff nicht identisch mit dem Methyläsculetin, welches von Will durch Methylierung des Äsculetins in alkalischer Lösung dargestellt wurde. Letzteres schmilzt schon bei 184° C. und gibt mit Eisenchlorid keine Grünfärbung. Da theoretisch jedoch zwei Methyläsculetine, d. h. Methyldioxycumarine, möglich sind, so würde a priori nicht ausgeschlossen sein, dafs sich jener Schillerstoff bei näherer Untersuchung doch als ein Methyläsculetin charakterisiert.

Allerdings hat Kunz sowohl ein Blei-, als auch ein Kupfersalz der Chrysatropasäure dargestellt und bei deren Untersuchung Resultate erhalten, welche nicht nur zu einander gut übereinstimmen, sondern auch zu der Formel $C^{12}H^{10}O^{5}$ führen.

Die Darstellung beider Verbindungen habe ich mehrfach versucht, bin jedoch zu keinem befriedigenden Resultat gekommen.

Zur Darstellung des Bleisalzes wurde von mir die Lösung des Scopoletins in absolutem Alkohol mit neutraler Bleiacetatlösung (in 90 proz. Alkohol) versetzt, der entstandene zitronengelbe Niederschlag sofort

abfiltriert, abgesogen und mit Alkohol nachgewaschen. Aus den Mutterlaugen schied sich jedoch stets nach einigem Stehen eine neue Menge des Bleisalzes ab, welches allerdings andere Zusammensetzung als das bei der ersten Fällung erhaltene besafs.

In den analytischen Daten, welche Kunz über das Bleisalz jenes Schillerstoffes mitteilt, fehlen die Prozentzahlen des Kohlenstoffes, und zwar deshalb, weil dieselben nach Ansicht dieses Forschers, infolge der Bildung von Bleicarbonat im Verbrennungsrückstande, zu niedrig ausfielen. Es mufs diese Annahme überraschen, da das gebildete Bleicarbonat bei genügend hoher Temperatur und genügender Sauerstoffzufuhr leicht in Bleioxyd übergeführt wird. Dagegen fand ich, dass das Blei stets in die Glasur des Porzellanschiffchens eingeschmolzen, das Blei also auf diesem direkten Wege nicht zu bestimmen war. Trotzdem erhielt ich bei den ausgeführten Analysen stets bedeutend höheren Gehalt an Blei, dagegen niedrigeren Gehalt an Kohlenstoff, als es für die von Kunz angegebenen Formeln passen würde. Die erhaltenen Daten stehen mit den von Kunz gefundenen daher durchaus nicht im Einklang.

Letzterer gibt folgende Zahlen an:

	I.	II.	III.
C	= —	—	—
H	= 2,90 Proz.	= 2,63 Proz.	= 2,76 Proz.
Pb	= 31,01 „	= 30,44 „	—

Berechnet für $(C^{12}H^9O^5)^2Pb$

C = 42,79 Proz.
H = 2,68 „
Pb = 30,76 „

Dagegen erhielt ich bei der Analyse der verschiedenen Bleisalze folgende Werte:

I. 0,1586 gaben: 0,1791 = CO^2
0,0346 = H^2O
0,1134 = $PbSO^4$.

II. 0,2490 gaben: 0,2650 = CO^2
0,0486 = H^2O
0,1150 = $PbSO^4$.

III. 0,1506 gaben: 0,1636 = CO^2
0,0302 = H^2O
0,0974 = $PbSO^4$.

IV. 0,2574 gaben: 0,3473 = CO^2
0,0699 = H^2O
0,1438 = $PbSO^4$.

V. 0,2221 gaben bei direkter Bestimmung: 0,1288 = $PbSO^4$.

Es entsprechen diese Zahlen folgendem Prozentgehalt:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	= 30,96 Proz.	= 29,25 Proz.	= 29,62 Proz.	= 36,79 Proz.	—
H	= 2,44 „	= 2,16 „	= 2,22 „	= 3,01 „	—
Pb	= 48,80 „	= 46,18 „	= 44,04 „	= 38,16 „	= 39,63 Proz.
	1. Fällung.	1. Fällung.		2. Fällung.	

Nach meinen Erfahrungen mufs ich also wohl annehmen, dafs der Körper je nach den obwaltenden Umständen sowohl neutrale, als auch basische Salze mit wechselndem Bleigehalt bildet.

Der neutralen Verbindung

$$[C^9H^4(CH^3)O^4]^2Pb$$

entsprechen die Werte:

C = 40,74 Proz.
H = 2,37 „
Pb = 35,14 „

Dagegen würde dem basischen Bleisalz des Methyläsculetins mit einem Molekül PbO folgende Zusammensetzung zukommen:

$$[C^9H^4(CH^3)O^4]^2Pb + PbO$$

C = 29,55 Proz.
H = 1,72 „
Pb = 50,98 „

Auch die Analysen der nach Kunz's Angaben dargestellten Kupferverbindung dieses Schillerstoffes führten nicht zu übereinstimmenden Zahlen. Nach der Bildungsweise, der Farbe und dem Verhalten gewinnt es den Anschein, als sei jene Verbindung ein Cupro- und nicht ein Cuprisalz, wie Kunz annimmt.

Rotoin.

In der vorhergehenden Abhandlung wurde erwähnt, dafs Langgaard aus der *Scopolia japonica* neben Scopoleïn noch ein anderes Alkaloid isoliert haben will, welchem er den Namen „Rotoin" zuerteilte. Vielleicht infolge dieser Notiz kommt im Handel unter diesem Namen ein Präparat vor, welches zu hohem Preise als Scopoliaalkaloid abgegeben wird. Ein solches Präparat lag mir als Untersuchungsobjekt aus der

Fabrik von E. Merck und von Th. Schuchardt vor. Dasselbe bildete übereinstimmend ein weifsliches, amorphes Pulver von fettähnlichem, schwach ranzigem Geruch, welches schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich war. Die wässerige Lösung schäumte beim Schütteln seifenartig und gelatinierte, ebenso wie die alkoholische Lösung, beim Erkalten. Auf Zusatz von Salzsäure schied sich ein weifser, flockiger Körper aus, welcher beim Erwärmen zu Öltröpfchen zusammenflofs. Auf dem Platinbleche verkohlten beide Präparate und verbrannten schliefslich unter Zurücklassung eines im Wesentlichen aus Natriumcarbonat und wenig Kaliumcarbonat bestehenden Rückstandes. Eine Alkaloidreaktion konnte bei beiden Präparaten nicht konstatiert werden.

Aus dem Gesamtverhalten dieser käuflichen Rotoinpräparate ging hervor, dafs in denselben nichts weiter als ein seifenartiges Produkt, d. h. das Alkalisalz kohlenstoffreicher Fettsäuren, vorlag.

Wesentlich verschieden von diesen Präparaten erwies sich ein Rotoin, welches Herr E. Merck in Darmstadt die Güte hatte, Herrn Professor E. Schmidt zur Verfügung zu stellen. Letzteres bildete ein dickflüssiges, dunkelbraunes Liquidum von schwach narkotischem Geruch. Dasselbe lieferte Alkaloidreaktionen. Über die Gewinnungsweise dieses extraktartigen Produktes teilte Herr E. Merck mit, dafs der Harzrückstand vor der Scopoleïndarstellung mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure extrahiert, die filtrierte Lösung dann alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt werde. Bei näherer Untersuchung dieses Rotoins stellte es sich heraus, dafs dasselbe aus einem Gemisch von Atropin und Hyoscyamin bestand, welches durch grofse Mengen von Scopoletin und von harzartigen Stoffen verunreinigt war.

Zur Untersuchung des pulverförmigen, seifenartigen Rotoins erhitzte ich die konzentrierte wässerige Lösung desselben mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch sich eine ölige, beim Erkalten zu einem festen Kuchen erstarrende, schwach gelb gefärbte, fettartige Masse abschied. Da mit Wasserdämpfen nur sehr geringe Mengen dieses Körpers flüchtig waren, wurde derselbe der direkten Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen. Hierbei ging die ganze Menge zwischen 200 und 240° über (unter einem Druck von 160 bis 170 mm), beim Erkalten zu einer weifsen, undurchsichtigen Masse erstarrend. Bei näherer Prüfung erwies sich dieses Destillat als eine kohlenstoffreiche Fettsäure, welche nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder aus Eisessig bei 42 bis 43° C. schmolz.

Nachdem sich so das käufliche Rotoin als das Alkalisalz einer kohlenstoffreichen Fettsäure herausgestellt hatte, mufste sich die Vermutung aufdrängen, dafs dasselbe nur als das Verseifungsprodukt des in der Scopoliawurzel in beträchtlicher Menge enthaltenen Fettes anzusprechen sei. Ich habe daher den fettähnlichen Körper, welcher sich beim längeren Stehen des Wurzelextraktes (vergl. vorige Abhandlung) als weifse, körnige Masse ausscheidet, einer näheren Prüfung unterworfen. Zur Isolierung der darin enthaltenen Fettsäuren verseifte ich daher das zuvor durch Waschen mit verdünntem Alkohol gereinigte Pflanzenfett mit Natronlauge von 20 Proz., schied die gebildete Seife durch Kochsalz ab und zerlegte sie dann durch verdünnte Schwefelsäure.

Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen wurden die auf diese Weise gewonnenen Fettsäuren ebenfalls der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen und hierauf die bei 200 bis 240 ^{0} C. übergehenden Teile aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Auch hierbei resultierte, ebenso wie aus dem käuflichen Rotoin, eine bei 42 ^{0} C. schmelzende Fettsäure.

Um einen weiteren Anhalt über die Zusammensetzung und den Charakter dieser Fettsäuren zu gewinnen, habe ich dieselben in ein Silbersalz übergeführt und dieses, nach dem Trocknen über Schwefelsäure, der Analyse unterworfen. Hierbei ergaben sich folgende Werte:

I. 0,1728 Substanz gaben:
0,3351 = CO^2; 0,1274 = H^2O; 0,0498 = Ag.

II. 0,1450 Substanz lieferten:
0,2819 = CO^2; 0,1120 = H^2O; 0,0415 = Ag.

III. 0,1694 Substanz gaben:
0,3400 = CO^2; 0,1344 = H^2O; 0,0484 = Ag.

IV. 0,2069 Substanz gaben:
0,4126 = CO^2; 0,1604 = H^2O; 0,0595 = Ag.

V. 0,2172 Substanz, im Tiegel geglüht, gaben = 0,0624 Ag.

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	= 52,88 Proz.	= 53,02 Proz.	= 54,73 Proz.	= 54,38 Proz.	—
H	= 8,19 „	= 8,58 „	= 8,81 „	= 8,61 „	—
Ag	= 28,81 „	= 28,62 „	= 28,57 „	= 28,75 „	= 28,73 Proz.
	aus Pflanzenfett.		aus Rotoin.		

Es verlangt:

	Stearinsaures Silber $C^{18}H^{35}AgO^2$	Ölsaures Silber $C^{18}H^{33}AgO^2$	Palmitinsaures Silber $C^{16}H^{31}AgO^2$
C	= 55,24 Proz.	= 55,52 Proz.	= 52,89 Proz.
H	= 8,95 „	= 8,48 „	= 8,59 „
Ag	= 27,62 „	= 27,76 „	= 29,75 „

Gefunden im Mittel

C	= 53,75 Proz.
H	= 8,55 „
Ag	= 28,69 „

Die ermittelten Werte stehen mit keinem von denen im Einklang, welche die Silbersalze der drei bekanntesten und verbreitetsten Fettsäuren der Theorie nach verlangen. Auch der niedrige Schmelzpunkt, welchen die aus dem käuflichen Rotoin und aus dem Fette der Scopoliawurzel abgeschiedene Fettsäure besitzt, harmoniert wenig mit den Schmelzpunkten, welche die bekannten Glieder der Essigsäure-, bezüglich der Ölsäurereihe von entsprechendem Kohlenstoffgehalte zeigen. Mufs ich es daher auch dahingestellt sein lassen, mit welcher kohlenstoffreicheren Säure die untersuchte Verbindung zu identifizieren ist, so kann es doch, worauf es mir zunächst ankam, keinem Zweifel unterliegen, dafs das käufliche Rotoin nur das Natronsalz einer kohlenstoffreichen Säure der Fett- oder Ölsäurereihe, und zwar das Verseifungsprodukt des in der Scopoliawurzel enthaltenen Fettes ist.

14. Notiz über die Alkaloide der Scopolia Hlardnackiana.

Von Ernst Schmidt.

Im Anschlufs an die Untersuchungen, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn H. Henschke über die Alkaloide der *Scopolia japonica* ausführte, schien es mir nicht ohne Interesse zu sein, auch die Wurzel einer der in Deutschland wachsenden Scopoliaarten auf das Vorhandensein von mydriatisch wirkenden Basen zu prüfen. Ich richtete zunächst mein Augenmerk auf die in einigen Gegenden wild wachsende *Scopolia atropoides*, jedoch war es mir bisher leider nicht möglich, von dieser Pflanze ein zur Untersuchung genügendes Material zu beschaffen. So-

bald letzteres der Fall sein wird, werde ich versuchen, zu konstatieren, ob diese Pflanze auch nach der Natur ihrer Bestandteile die Bezeichnung *„atropoides“* verdient.

Dagegen hatte Herr Prof. Goebel die Güte, mir die Wurzel einer im botanischen Garten zu Marburg kultivierten Scopolia, der *Scopolia Hlardnackiana,* zur Verfügung zu stellen, wofür ich nicht verfehle, ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank zu sagen.

Die im Mai gesammelte Wurzel wurde im frischen Zustande mit Alkohol extrahiert und das hierbei gewonnene Extrakt sodann in einer ähnlichen Weise wie das der *Scopolia japonica* auf Alkaloide verarbeitet. Zur Charakterisierung der Pflanzenbasen, welche hierbei nur in relativ geringer Menge als eine zähe, schwach gelblich gefärbte Masse resultierten, führte ich dieselben durch Fällung mit Goldchloridlösung in Golddoppelsalze über. Aus letzteren gelang es, ohne Schwierigkeiten, durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser, Hyoscyamin-Goldchlorid in charakteristischen, stark glänzenden Blättchen zu isolieren. Der Schmelzpunkt dieses Doppelsalzes lag bei 159° C. Die Analyse desselben ergab:

0,1698 g lieferten 0,0528 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C^{17}H^{23}NO^3, HCl + AuCl^3$
Au = 31,10 Proz.	= 31,23 Proz.

Die Golddoppelsalze des Atropins und des Hyoscins konnten aus dem vorliegenden Materiale nicht isoliert werden; die verschiedenen Krystallisationen der Golddoppelsalze bestanden nur aus Hyoscyamin-Goldchlorid. Nach den Erfahrungen, welche ich bei der Untersuchung der Wurzel von *Scopolia japonica* machte, dürfte es jedoch nicht ausgeschlossen sein, dafs auch die Wurzel der *Scopolia Hlardnackiana* unter gewissen Vegetationsbedingungen die Isomeren des Hyoscyamins, das Atropin und das Hyoscin, enthält.

Der alkoholische Auszug der Wurzel von *Scopolia Hlardnackiana* zeigt ebenso wie derjenige der Wurzel von *Scopolia japonica* eine chininblaue Fluoreszenz. Ob letztere ebenfalls auf die Gegenwart von Scopoletin zurückzuführen ist, habe ich aus Mangel an Material nicht entscheiden können.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Zur Prüfung des Natrium bicarbonicum auf Monocarbonat. Der Auffassung, dafs die von der Pharmakopöekommission angenommene Prüfung des Natriumbicarbonats auf Monocarbonat mittels Phenolphtaleïn als eine zu weit gehende bezeichnet werden müsse, ist bereits mehrfach (vergl. Archiv, Januarheft Seite 35) widersprochen worden; die Vortrefflichkeit der Methode wurde neuerdings wieder von A. Ziegler bestätigt. Derselbe hat bei Gelegenheit der Revisionen das vorrätige Natrium bicarbonicum in 42 badischen Apotheken untersucht; die Proben wurden teils ganz angefüllten, teils mehr oder weniger leer gebrauchten Standflaschen, teils auch Porzellanbüchsen entnommen und war das Präparat bald in Pulverform, bald in Krusten. Von diesen 42 Sorten Natrium bicarbonicum entsprachen bei der Prüfung mittels Phenolphtaleïn 37 den gestellten Anforderungen vollständig, nur 5 zeigten eine Rötung, welche auf Zusatz der vorgeschriebenen Menge Normalsalzsäure nicht wieder verschwand. Bei der überwiegenden Mehrzahl der Proben bedurfte es des Zusatzes von Säure gar nicht. Die 5 nicht stichhaltenden Sorten wurden jeweils auch der von der Pharmacopœa Germanica II aufgenommenen Quecksilbersublimatprobe unterzogen und mufsten auch nach dieser beanstandet werden.

Die Angabe, dafs die Untersuchung mit Phenolphtaleïn zu weit gehende Anforderungen an die Beschaffenheit des Natrium bicarbonicum stelle und es den Fabriken nicht gelinge, ein entsprechendes Präparat darzustellen, trifft somit nicht zu und kann diese neue Prüfungsmethode unter der Voraussetzung sorgfältigster Durchführung vermöge ihrer Einfachheit und ihres präcisen Ergebnisses nur empfohlen werden. *(Pharm. Centralh. 29, p. 66.)*

Zur Vereinfachung der Kalibestimmung als Kaliumplatinchlorid bei Gegenwart von Sulfaten empfiehlt E. Bauer, vorerst den Gehalt an Schwefelsäure genau zu bestimmen und dann zu der mit Salzsäure angesäuerten Probe eine jener gefundenen Säuremenge fast äquivalente Menge genau gestellter Barytlösung zufliefsen zu lassen, wobei Überschufs zu vermeiden ist. Das Filtrat ist dann unmittelbar zur Kalibestimmung geeignet. *(Zeit. f. angew. Chemie 1, p. 11.)*

Trefusia. Unter diesem Namen (abgeleitet von *τρέφω*, ich nähre) befindet sich ein von einem Apotheker in Neapel angefertigtes Präparat im Handel, welches das zur Trockene eingedickte Blut junger Rinder darstellt und von dem Fabrikanten noch mit dem Beinamen „natürliches Eisenalbuminat“ versehen worden ist. Ähnliche Präparate sind zwar schon früher vielfach hergestellt worden, es haftete ihnen aber der Fehler an, dafs ein Teil des im Blute vorhandenen Eiweifses durch den Eintrocknungsprozefs in einen unlöslichen Zustand übergeführt war; ihre medizinische Anwendung hatte deshalb auch niemals einen nachhaltigen Erfolg. Das neue Präparat hat den erwähnten Fehler nicht, es löst sich vielmehr vollkommen in kaltem oder warmem Wasser zu einer Flüssigkeit von der rotbraunen Farbe des Blutes. Im trockenen Zustande bildet Trefusia ein körniges, nicht hygroskopisches Pulver von dunkelrotbrauner Farbe; ihre Bestandteile sind Serum, Paraglobulin, Globulin, Häma-

globin, Fettkörper und anorganische Salze, und zwar enthalten 100 Teile des trocknen Pulvers

Serum, Paraglobulin, Globulin etc.	89,73	Th.
Extraktivstoffe	2,47	„
Anorganische Salze	6,29	„
Eisenoxyd	0,38	„

Das Präparat findet Anwendung bei Anämie, Chlorose, Schwächezuständen, Leukämie u. s. w. Die Dosis für Kinder beträgt 0,5 bis 3 g, für Erwachsene 3 bis 10 g pro Tag; Kinder nehmen das Mittel am liebsten mit Chokolade, doch kann es auch mit Milch, Kaffee, Wein, sowie in Oblaten gegeben werden. *(Circular von J. D. Riedel.)*

Entbitterung von Cascara sagrada. Cascara sagrada, die Rinde von Rhamnus Purchiana D. C., hat auch in Deutschland in Form des Fluidextraktes vielfache Anwendung als mildes, aber sicher wirkendes Laxativum gefunden; der Gebrauch wird jedoch einigermafsen beeinträchtigt durch den intensiv bitteren Geschmack der Rinde. F. Gratzer gibt ein Verfahren an zur Herstellung eines entbitterten Extraktes, ohne dafs dasselbe etwas an seiner Wirksamkeit einbüfst: 500 g grob gevulverte Rinde werden mit einem Brei aus 30 g Magnesia usta und 300 g Wasser innig durchmengt; die Mischung wird in einen Perkolator gepackt und 12 Stunden stehen gelassen. Dann werden 300 g starker Spiritus aufgegossen und wenn dieser in die Masse eingezogen ist, wird verdünnter Spiritus von 0,928 spez. Gewicht so lange nachgefüllt, bis das Perkolat abzutropfen beginnt. Die untere Öffnung des Perkolators wird nun geschlossen und nach 24stündigem Macerieren die Perkolation und die Fertigstellung des Fluidextraktes in der üblichen Weise ausgeführt. — Das so erhaltene Extrakt hat einen angenehmen, milden, etwas adstringierenden Geschmack, ist frei von jeder Bitterkeit und steht in seiner Wirksamkeit dem nicht entbitterten in keiner Weise nach. *(New-Yorker Pharm. Rundschau 6, p. 9.)*

Creolin. Zur Vervollständigung der im Februarheft des Archivs gemachten Mitteilungen über Creolin möge noch bemerkt werden, dafs nach Schenkel die im Creolin enthaltene Seife eine Natron-Harz-Seife ist, während das Eisenbütteler Sapocarbol eine Kali-Fettsäure-Seife enthält. „Im Übrigen stimmen alle bis jetzt veröffentlichten Analysen des Creolins darin überein, dafs es im wesentlichen eine rohe Carbolsäure, d. h. ein Theeröl mit mehr oder weniger Gehalt an rohen Phenolen, enthält. Der emulgierende Körper im Creolin ist aber nicht reines oder kohlensaures Alkali, sondern eine Seife. Jede Art von Seife, sei es Natron- oder Kaliseife, sei es eine Fettsäure- oder Harzseife, hat die Eigenschaft, Theeröle in gewissem Verhältnis zu lösen und beim Lösen in Wasser zu emulgieren.“ *(Chem. Zeit. 12, p. 186.)*

Über Guajacol. An Stelle des bei der Behandlung der Phthisis mit gutem Erfolge angewendeten Kreosots wird von Sahli die Verwendung eines Hauptbestandteils desselben, des reinen Guajacols, empfohlen. Kreosot ist bekanntlich kein einheitlicher chemischer Körper, sondern ein Gemisch verschiedener phenolartiger Substanzen. Das von der Pharmakopöe aufgenommene Buchenholztheer-Kreosot enthält als wesentliche Bestandteile Guajacol $C_6H_4.OCH_3.OH$ (1 : 2), Kreosol $C_6H_3.CH_3.OCH_3.OH$, und verschiedene Kresole $C_6H_4.CH_3.OH$; von diesen ist das Guajacol zu 60 bis 90 Proz. im Kreosot enthalten.

Zur Darstellung des Guajacols werden (B. Fischer, Pharm. Zeit.) die zwischen 200 und 205° übergehenden Anteile des Buchenholztheers — das Rohguajacol — einige Male mit mässig starkem Alkohol durch-

schüttelt und dann fraktioniert. Man löst die gegen 200° übergehenden Anteile des Destillats in einem gleichen Volumen Äther und fügt einen Überschufs konzentrierter alkoholischer Kalilauge hinzu. Die sich ausscheidenden Krystalle von Guajacolkaliumverbindungen werden mit Äther gewaschen, aus Alkohol umkrystallisiert und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt; das abgeschiedene Guajacol wird alsdann sorgfältig fraktioniert. Es bildet in reinem Zustande eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruche, welche bei 200° siedet (Kreosol siedet bei 219°) und ein spez. Gewicht = 1,1171 bei 13° besitzt. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid smaragdgrüne Färbung. Guajacol ist vor Licht geschützt aufzubewahren.

F. (Zeitschr. f. angew. Chemie) empfiehlt, die Prüfung auf Reinheit durch folgende Reaktionen zu vervollständigen: 1. 2 ccm Guajacol werden mit 4 ccm Petrolbenzin bei 20° geschüttelt; reines Guajacol scheidet sich rasch und völlig wieder ab, käufliches Guajacol (nach F. enthält das gewöhnliche käufliche Guajacol nur etwa 35 Proz. reines Guajacol) gibt klare Lösung. 2. Mischt man 5 ccm Guajacol mit 10 ccm Glycerin von 1,19 spez. Gewicht, so scheidet sich reines Guajacol wieder völlig ab, solches von etwa 70 Proz. scheidet sich gröfstenteils ab und käufliches (35 Proz.) löst sich. 3. Mischt man 2 ccm Guajacol mit 2 ccm Natronlauge von 1,30 spez. Gewicht, so erwärmt sich das Gemenge; beim Abkühlen auf Zimmertemperatur erstarrt die Probe mit reinem Guajacol zu einer weissen krystallinischen Masse, während die mit gewöhnlichem Guajacol (selbst wenn dasselbe etwa 70 Proz. reines G. enthält) flüssig bleibt. — Auf diese letztere Probe ist bei der Untersuchung von Guajacol neben der Bestimmung des spez. Gewichts und des Siedepunktes besonderes Gewicht zu legen.

Sahli verordnet das Guajacol in folgender Form:

Guajacoli 1,0 bis 2,0
Aquae 180,0
Spiritus 20,0

D. in vitro nigro. Zwei- bis dreimal täglich einen Kaffeelöffel bis einen Efslöffel in einem Glase Wasser nach der Mahlzeit zu nehmen. In Verbindung mit Leberthran, worin, wie überhaupt in fetten Ölen, das Guajacol leicht löslich ist, wird es sehr gut vertragen, auch wird dadurch der manchen Kranken lästige Geschmack des Guajacols fast vollständig verdeckt. *(Pharm. Zeit. und Zeit. für angew. Chemie durch Pharm. Centralh.)*

Zur Wertbestimmung der Quecksilberchlorid-Verbandstoffe. Nachdem G. Kafsner, in Übereinstimmung mit A. Partheil (vergl. S. 126), in einem früheren Artikel nachgewiesen hatte, dafs die von H. Beckurts (vergl. S. 34) angegebene Methode zur Bestimmung des Quecksilberchlorids in Sublimatverbandstoffen nur dann brauchbar ist, wenn, was thatsächlich aber wohl niemals der Fall sein dürfte, der Verbandstoff kein Glycerin enthält, so bringt derselbe nunmehr ein anderweites Verfahren der Sublimatbestimmung in Vorschlag. Dasselbe beruht auf dem Gedanken, Quecksilberoxydsalze auf alkalimetrischem Wege nach der Restmethode zu bestimmen. Verfasser versuchte die Umsetzung zunächst mittels wässeriger Kalilauge, fand aber, dafs hierbei Quecksilberoxydchlorid gebildet und dadurch ein Teil des zu suchenden Körpers der Reaktion entzogen wird. Dagegen geht die Umsetzung des Quecksilberchlorids mit alkoholhaltiger Kalilösung glatt vor sich; 10 ccm Normalkalilauge wurden in einem Mafskölbchen von 50 ccm Inhalt mit 30 ccm 96 proz. Alkohol versetzt, in diese Mischung tropfenweise eine Lösung von 0,5 g Quecksilberchlorid in 10 ccm Wasser gegeben und

nun das Kölbchen bis zur Marke mit Alkohol aufgefüllt. 25 ccm des klaren Filtrats brauchten zur Sättigung 3,15 ccm Normalsalzsäure, folglich waren zur Umsetzung des gesamten $HgCl_2$ 3,7 ccm Normalkali erforderlich gewesen. Es entspricht das 0,5009 $HgCl_2$, gleich 100,18 Proz. der angewandten Menge. Ein paar weitere Versuche ergaben ebenfalls günstige Resultate. — Um nun zu sehen, ob die Anwesenheit von Glycerin die Bestimmung des Quecksilberchlorids nach dieser Methode beeinflufst, wurden der Mischung vor der Auffüllung bis zur Marke 10 Tropfen Glycerin zugegeben; von der Gesamtmenge des $HgCl_2$ (0,5 g) wurden 0,487 = 97,48 Proz. und 0,494 = 98,8 Proz. gefunden. — Die Anwesenheit neutraler Salze oder die von Chlornatrium stört die Reaktion nicht, weshalb man das $HgCl_2$ aus Verbandstoffen nach Beckurts mittels Chlornatriumlösung extrahieren kann, indessen wird es immer zweckmäfsiger sein, mit Alkohol auszuziehen, da dieser sowieso bei der Reaktion notwendig ist. (Pharm. Centralh. 29, p. 74.)

Ob die beschriebene Methode sich, wie Verfasser glaubt, recht gut eignen wird, Quecksilberchlorid in Verbandstoffen schnell und bequem quantitativ zu bestimmen, ist nach den leider in sehr geringer Anzahl gemachten Versuchen kaum zu beurteilen, zumal Verfasser seine Untersuchungen gar nicht auf Auszüge aus den Verbandstoffen selbst ausgedehnt, sondern nur mit ad hoc gemachten Mischungen gearbeitet zu haben scheint.

Über Erythrophloeïn. L. Lewin machte bei der Untersuchung eines ihm unter dem Namen „Haya" aus Afrika zugegangenen Pfeilgiftes die Beobachtung, dafs eine wässerige Lösung desselben am Auge eine acht bis zehn Stunden anhaltende Anästhesie erzeugte. Die in der schwarzbraunen Masse, als welche sich das Haya darstellt, aufgefundenen kleinen Epidermisstückchen einer Rinde wurden als Erythrophloeïnrinde (von Erytrophloeum guinense oder judiciale) erkannt und es lag nun nahe, das schon seit mehreren Jahren bekannte Erythrophloeïn, welches als ein zur Digitalingruppe gehörender Körper angesehen wird, ebenfalls auf seine anästhetische Wirkung zu prüfen. Die Versuche wurden mit Erythrophloeïnum hydrochloricum angestellt und die erhaltenen Resultate als überraschend gute geschildert; 0,05- bis 0,25 proz. Lösungen sollten ohne wesentliche Reizung bei Katzen, Hunden, Kaninchen u. s. w. nach etwa 15 bis 20 Minuten ohne Veränderung der Pupille Anästhesie der Corona und Conjunctiva, die viele Stunden, bis zu zwei Tagen, bei abnehmender Stärke anhält, erzeugen. Die Wirkung sei eine durchaus lokale.

Die Mitteilungen Lewins über die anästhesierende Wirkung des Erythrophloeïns erregten ziemliches Aufsehen und es beschäftigten sich nun auch andere Forscher mit dieser Angelegenheit, indem sie zugleich die Versuche auf die Anwendung des Präparats bei Menschen ausdehnten. Die hierbei gewonnenen Ergebnisse stimmen das günstige Urteil über den Wert des Erythrophloeïns, welches man bereits als das allersouveränste Anästheticum zu preisen begann, bedeutend herab. Englische Ärzte erhielten mit einem als rein resp. zuverlässig bezeichneten Präparate völlig negative Resultate; Tweedy läfst dahingestellt, ob diese Mifserfolge am Präparat liegen, „da ja Erythrophloeïn aus verschiedenen Substanzen zusammengesetzt sein soll", also bei einem anderen Präparate auch andere Resultate zu Tage treten könnten, meint aber gleichzeitig, dafs unter den jetzigen Umständen die Anwendung von Erythrophloeïn als Substitut für Cocaïn bei Augenoperationen zwecklos, wenn nicht gar schädlich sei. Auch Liebreich ist mit den erlangten Resultaten sehr wenig zufrieden und kommt zu dem Schlufs, dafs sich die grofsen an das Erythrophloeïn geknüpften Erwartungen kaum erfüllen dürften, dafs

dasselbe sich vielleicht aber zur Erzeugung von Cornealanästhesie werde verwenden lassen.

Das zur Zeit im Handel befindliche (von E. Merck gelieferte) Erythrophloeïnum hydrochloricum bildet ein gelbliches krystallinisches Pulver, welches sich nicht völlig klar in Wasser löst. Die Lösungen sind bei der leichten Zersetzlichkeit der Base jedesmal frisch zu bereiten und zu filtrieren. Als Identitätsreaktion wird angegeben, dafs das Erythrophloeïn mit konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumpermanganat eine violette Färbung erzeugt. Lewin hat gefunden, dafs die Base oder ihre Salze beim andauernden Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade eine rote Färbung annimmt, doch hat sich diese Reaktion nicht als sehr charakteristisch erwiesen. B. Fischer meint, dafs, so lange das Präparat — wie es gegenwärtig der Fall — in festen Händen ist, der Mangel jeder chemischen Kenntnis desselben nicht allzu schwer ins Gewicht fällt; sollte es jedoch allgemeinere Verwendung finden, so dürfte es zweckmäfsig sein, auf etwaige Vermengung mit Cocaïnhydrochlorat zu achten, die um so leichter möglich wird, als auch für das letztere auffällige Farbreaktionen noch nicht gefunden sind. *(Berl. klin. Woch. und Pharm. Zeitung.)*

Zum Ausgiefsen von Pflastern empfiehlt Gerhard folgende einfache Vorrichtung: Man läfst sich vom Tischler einen oder einige Rahmen aus Buchenholz anfertigen, von der Gröfse, wie man die Tafeln zu haben wünscht, z. B. innen 30 cm lang, 20 cm breit. Die Stäbe der Rahmen sind 2 cm dick, 3 bis 4 cm breit. Auf eine ebene horizontale Tischplatte oder ein Pflasterbrett legt man ein Blatt Papier, etwas gröfser als der Rahmen; auf das Papier legt man den Rahmen und beschwert die vier Ecken durch Aufstellen von Gewichten, so dafs der Rahmen fest und dicht auf den Rändern des Papiers aufliegt und die Pflastermasse nicht zwischen Rahmen und Papier durchfliefsen kann. In diesen einfachen Apparat giefst man das geschmolzene Pflaster, sorgt jedoch dafür, dafs dasselbe bereits halb erkaltet ist. Man erhält so ganz ebene, gleichmäfsig dicke, nicht gekrümmte schöne Tafeln, die sich gut abteilen lassen. Auch ist man sicher, dafs kein Pflaster sich zwischen Rahmen und Papier durchzieht. Beim Erkalten löst sich das Pflaster von dem Holzrahmen vollständig los und auch das Papier läfst sich leicht abziehen. Ist aber die Pflastermasse zu heifs eingegossen, so bekommen die Tafeln Risse und Sprünge und zerbrechen in viele Stücke. Es ist also auf diesen Punkt besonders zu achten. Für häufigeren Gebrauch und gröfsere Laboratorien empfiehlt sich ein etwas vervollkommneter Apparat, den man erhält, wenn man den Rahmen so einrichtet, dafs man ihn mit Schrauben auf ein horizontales ebenes Brett aufschrauben kann. Solche Apparate bewähren sich vortrefflich. *(Pharm. Centralh. 29, p. 82.)*

Über den Schwefelgehalt der Cruciferenöle. Man nahm bisher an, dafs in allen Cruciferen Schwefel enthalten sei und pflegte diese Eigenschaft als ein besonderes Unterscheidungsmerkmal dieser Öle von allen anderen fetten Pflanzenölen anzusehen. O. Schweifsinger machte bei der Untersuchung einer gröfseren Reihe von Rübölen die interessante Beobachtung, dafs die sämtlichen Öle, nach der Methode von Liebig untersucht, sich als frei von Schwefel erwiesen. Dem Verf. erscheint daher der Schwefelgehalt der Rüböle, wenigstens der gereinigten, als ein Irrtum, der seit langer Zeit durch die Lehrbücher fortgepflanzt wird, und er neigt mit Benedikt in Wien der Ansicht zu, dafs in den Cruciferenölen überhaupt kein Schwefel enthalten ist. *(Pharm. Centralh. 29, p. 78.)*

G. H.

Eine in Indien gegen Blasenleiden angewandte Pulvermischung untersuchte B. van der Marck. Es war ein sehr feines aschgraues

Pulver von stark alkalischem Geschmack und bestand aus 17,04 Proz. Al_2O_3, 56,58 Proz. K_2CO_3, 9,94 Proz. Fe_2O_3, 7,50 Proz. $Ca_3(PO_4)_2$, 5,40 Proz. Kohle und 2,74 Proz. Sand. *(Nieuw Tijdsch. Pharm. Nederl. 1888, p. 23.)*

C. J.

Physiologische Chemie.

Über die Ausscheidung der Ätherschwefelsäuren im Urin bei Krankheiten. Von Dr. Georg Hoppe-Seyler. Bei Krankheiten, welche auf Fäulnisprozessen im Innern des Organismus beruhen, werden bekanntlich zahlreiche aromatische Verbindungen im Urin abgeschieden. Freilich sind uns noch nicht alle derartigen Stoffe, welche bei dieser, durch Fäulnis der Eiweifsstoffe im Körper bewirkten Zersetzung im Urin ausgeschieden werden können, bekannt und es ist bei der Mannigfaltigkeit der bei der Fäulnis gebildeten Körper auch nicht gut möglich, aus der Menge des einen oder einiger wenigen, Schlüsse auf die Intensität der Fäulnisvorgänge im Organismus zu ziehen. Da aber ein grofser Teil derselben, an Schwefelsäure gebunden, als Ätherschwefelsäure im Urin auftritt, während nur geringe Mengen in anderen Verbindungen dem Harn beigemengt sind, so läfst sich ein wenigstens annähernd sicherer Schlufs aus der Menge der an aromatische Körper gebundenen Schwefelsäure auf die Stärke des Fäulnisprozesses machen. Verfasser hat eine Reihe von Bestimmungen bezüglich der Ausscheidung der Ätherschwefelsäure in Krankheiten, bei denen Fäulnisvorgänge im Organismus in gröfserem oder geringerem Mafse vorhanden sind, angestellt und zieht aus denselben folgende Schlüsse:

1. Mangelnde oder aufgehobene Resorption der normalen Verdauungsprodukte, wie sie bei Ileus (Darmverschlingung), Peritonitis (Bauchfellentzündung), tuberkulöser Darmerkrankung etc. auftritt, führt zur Vermehrung der Ätherschwefelsäure infolge weiter gehender Zersetzung der Verdauungsprodukte durch Fäulnis und Resorption der so entstandenen Substanzen.
2. Bei Typhus abdominalis ist keine Vermehrung zu konstatieren, aufser etwa wenn der Darminhalt stagniert.
3. Einfache Koprostase (Kotverstopfung) hat keine Vermehrung der gebundenen Schwefelsäure zur Folge.
4. Bei Magenerkrankungen, auch wenn die Ernährung daniederliegt und gärende Massen im Magen reichlich vorhanden sind, tritt nicht immer Vermehrung der Ätherschwefelsäure auf.
5. Fäulnisvorgänge im Organismus, aufserhalb des Darmkanals, haben eine vermehrte Ausscheidung zur Folge und ist dieselbe ungefähr proportional der Stärke der Fäulnisvorgänge, nimmt bei Retention faulender Stoffe zu, nach Entleerung derselben ab.
6. Die Menge der gepaarten Schwefelsäure bleibt oft ungeändert, wenn auch andere Fäulnisprodukte als Paarlinge auftreten; d. h. unter veränderten Bedingungen der Fäulnis scheint ein Fäulnisprodukt für das andere eintreten zu können. Besonders gut läfst sich dies bei Indoxyl und Skatoxyl verfolgen.
7. Statt des gewöhnlich in überwiegender Menge im normalen Menschen Urin enthaltenden Skatoxyls tritt bei Peritonitis Indoxyl auf, um nach Ablauf derselben durch Skatoxyl wieder ersetzt zu werden. *(Ztschr. f. physiol. Chem. XII. 1 u. 2.)*

Über die Beziehungen einiger, in dem Harn bereits vorgebildeter oder daraus durch einfache Prozeduren darstellbarer Farbstoffe zu den Huminsubstanzen. Von Dr. Ladislaus von Udránszky. In früherer Zeit wurde allgemein angenommen, dafs die Intensität der

Harnfärbung von dem Gehalt an Harnstoff herrühre. Die seit geraumer Zeit angestellten vielfachen Untersuchungen über die Farbe des Urins und die Veränderungen, welche dieselbe bei gewissen Krankheiten, nach Einführung einiger Arznei- und Nahrungsmittel in den Organismus, sowie auch bei manchen mit dem Harn vorgenommenen chemischen Manipulationen erleidet, haben zu recht verschiedenen, oft miteinander im Widerspruch stehenden Angaben in der Literatur geführt. Nach dem Verfasser geht aus denselben hervor:

1. Aus normalem Harn könne bei der Einwirkung von oxydierenden Agentien Indigoblau und nebenbei noch andere Indigokörper, vorzugsweise Indirubin, gewonnen werden.

2. In den meisten normalen Harnen sei Urobilin, oder was das gleiche bedeutet, Hydrobilirubin nachzuweisen.

3. Es müsse noch als unentschieden betrachtet werden, ob die nach Abtrennung der sub 1 und 2 erwähnten Farbstoffe aus dem mit Säuren gekochten oder auf andere Weise oxydierten Harne noch zurückbleibende Dunkelfärbung einem speziellen Farbstoffe zuzuschreiben ist, der vielleicht durch Spaltung eines im normalen Harne bereits enthaltenen Farbstoffgenerators, etwa eines Chromogens, entsteht, oder ob bei der Einwirkung von Säuren oder anderen oxydierenden Agentien auf den normalen Harn verschiedene sonst ungefärbte Bestandteile desselben sich in der Weise zersetzen, dafs eine mehr oder weniger intensive Färbung bedingt wird.

Es seien die Resultate der bisher in dieser Richtung ausgeführten Untersuchungen durchaus nicht derart, dafs sie sich auf chemisch genau präzisierte Körper stützen liefsen.

Verfasser hat nun die gefärbten und färbenden Substanzen des Harnes einer eingehenden Untersuchung unterzogen und die gemachten Beobachtungen in einer gröfseren Arbeit in der Zeitschrift für physiologische Chemie, Band XI S. 537 bis 560 und Band XII S. 33 bis 63, niedergelegt, auf welche wir die Interessenten hiermit verweisen, indem wir uns damit begnügen müssen, die Schlüsse, welche Verfasser aus seinen Untersuchungen zieht, hier anzuführen.

1. In Harnen, welche mit Mineralsäuren gekocht werden, tritt mit der Dunkelfärbung derselben eine Ausscheidung von Huminsubstanzen auf.

2. Diese Huminsubstanzen entstehen durch die Zersetzung der reduzierenden Substanz des normalen Urins, und ihre Quantität steht in konstantem Verhältnis zu dem Reduktionsvermögen des Harns.

3. Durch wenigstens 18stündiges Kochen des Harns mit Salzsäure ist es möglich, die Huminsubstanz vollständig zur Ausscheidung zu bringen. In diesem Falle verliert der Harn seine Reduktionsfähigkeit.

4. Die Indoxylverbindungen haben wahrscheinlich einen nur sehr geringen Einflufs auf die Bildung dieser Huminsubstanzen.

5. Aus Kohlehydraten können, bei Gegenwart von Ammoniak, in statu nascendi, stickstoffhaltige Huminsubstanzen entstehen.

Methode zur Bestimmung der Sekretionsfähigkeit des Pepsins sowie auch die Methode der Erhaltung des natürlichen Magensaftes aus dem menschlichen Magen. Von Dr. Jaworski. Es ist fraglich, ob der Magen, wenn er Salzsäure zu secernieren aufhört, auch die Fähigkeit, Pepsin zu produzieren, verliert. Verfasser glaubt, auf Grund zahlreicher Versuche, dafs die Reize für die Erregung der Salzsäuresekretion nicht mit den Reizen zusammenfallen, welche die Pepsinabsonderung veranlassen, und betont dabei die bis jetzt noch unbeachtet gelassene Thatsache, dafs die organischen und anorganischen Säuren einen eigenartigen Einflufs auf den Magen ausüben:

1. die in gewissem Grade der Konzentration und in einer bestimmten Menge in den Magen eingeführten Säuren rufen den Rücktritt der Galle in den Magen hervor;

2. die Säuren lassen im Magen die Wanderkörperchen erscheinen;
3. die Säuren erregen stark die Sekretion von Pepsin und nur schwach die der Salzsäure.

Das heifst also, dafs die Säuren ein specifisches Mittel für die Erregung der Pepsinsekretion im Magen bilden. —

Wenn man in den menschlichen Magen in seinem nüchternen Zustande 200—400 ccm von Salzsäurelösung in verschiedener passender Verdünnung eingiefst, so pumpt man nach ein bis zwei Viertelstunden später aus demselben den Magensaft von beliebig grofser Verdauungsthätigkeit. Ein in dieser Weise bei einer ganz gesunden Person erhaltener Magensaft sei wahrscheinlich viel besser als der bis jetzt erhaltene Magensaft durch die Bearbeitung der Magen von toten Tieren. Die menschliche Pepsinessenz halte sich ganze Wochen hindurch unverändert. *(St. Petersbg. med. Wochbl. 1887 — 16.)*

Eine neue Methode zum Nachweis freier Salzsäure im Mageninhalt. Von Dr. Alfred Günzberg in Frankfurt a. M. Verfasser empfiehlt als einfache und sichere Probe die mit Phloroglucin-Vanillin. Einige Tropfen des Magensaft-Filtrates werden mit ebensoviel Tropfen der Phloroglucin-Vanillinlösung gemischt und in einem Schälchen vorsichtig abgedampft, wobei auf das Entstehen eines roten Überzuges zu achten ist. Auf diese Weise erhalte man ausnahmslos noch rote Krystalle bei $^1/_{10}$ $^0/_{00}$ freier Salzsäure, eine Empfindlichkeit, welche der Anilinfarbstoffreaktion zum mindesten gleichkomme. Bei $^1/_{20}$ $^0/_{00}$ erhalte man nur noch feine rote Striche. Unter $^1/_{20}$ $^0/_{00}$ soll keine Reaktion mehr auftreten, und würden dann gelbe Krystalle, wie bei Abwesenheit von Mineralsäuren, ausgeschieden. Durch ein etwa nachträgliches Auftreten soll man sich nicht täuschen lassen; die Farbe der charakteristischen Krystalle sei hochrot, ähnlich der des Kongopapieres. Wenn viel organische Substanzen, insbesondere Peptone, vorhanden sind, so soll sich das Verhalten insofern etwas ändern, als man die einzelnen Kryställchen dann nicht mehr sieht, denn die Schale überzieht sich mit einer gleichmäfsigen roten, aus einem Gemenge von Albuminsubstanzen und Kryställchen bestehenden Paste, doch soll die Intensität der Farbe dadurch nicht leiden. Auch soll, nach des Verfassers Untersuchungen, in allen den Fällen, in welchen bei genügender Konzentration die Anilinfarbstoffreaktion ausbleibt, obgleich Lakmus Säure anzeigt, auch die Phloroglucinreaktion nicht eintreten. Verdünnte organische Säuren geben gar keine Reaktion. *(Centralbl. f. klin. Med. 1887. 40.)* *P.*

Vom Auslande.

Die Untersuchung gegypster Weine auf ihren Sulfatgehalt scheint auf den ersten Blick eine überaus einfache Sache zu sein, und man ist nur allzu geneigt, wenn die Angaben zweier Analytiker über einen solchen Wein nicht übereinstimmen, an Ungeschicklichkeit oder Unwissenheit eines derselben zu glauben. In Wirklichkeit liegen die Dinge jedoch etwas anders, denn je nachdem man zur Bestimmung der Schwefelsäure mit Baryumchlorid die volumetrische oder gewichtsanalytische Methode benutzt, werden sehr häufig unter sich nicht übereinstimmende Resultate erhalten. Die erstere besteht bekanntlich in Ermittelung derjenigen Menge von titrierter Chlorbaryumlösung, welche, einem bestimmten Volumen des zum Sieden erhitzten Weines zugesetzt, genügt, um das Filtrat gegen weiteren Zusatz von Barytsalz indifferent zu machen, während bei dem anderen Verfahren das durch einen Überschufs von Chlorbaryum aus-

gefällte Baryumsulfat längere Zeit absetzen, gewaschen und beim Trocknen der Luft ausgesetzt werden mufs. Da nun neuerdings die Weinfässer mit flüssiger schwefliger Säure behandelt werden, so enthält der Wein diese Säure oder Sulfite in gewisser Menge, und wenn nun diesen bei dem einen Verfahren weniger, bei dem anderen mehr Zeit und Gelegenheit gegeben ist, in Sulfat oder Schwefelsäure überzugehen, so wird natürlich in letzterem Falle mehr von letzterer gefunden werden, als ursprünglich in dem Weine vorhanden war. Unter diesen Umständen empfiehlt sich nach Carles entschieden die Anwendung des sehr rasch zu Ende zu führenden mafsanalytischen Verfahrens, da es bei dem Vorhandensein einer strikten gesetzlichen Maximaltoleranzzahl des Sulfatgehaltes auf ein Mehr von 0,03 g und noch weniger im Liter ankommen kann, wenn der Richter zu entscheiden hat, ob der Verkäufer eines Weines straffällig ist oder nicht. Diese wenigen, den Ausschlag bei einer solchen Frage gebenden Centigramme Sulfat können aber gerade bei Anordnung des Wägungsverfahrens durch Oxydation der Sulfite bei der Untersuchung erst nachträglich entstanden sein. *(Journ. de Pharm. et de Chim., 1888, T. XVII, p. 11.)* *Dr. G. V.*

Tannin in Rad. Gentianae. C. J. S. Thompson berichtet von den Forschungen, die sowohl Maisch als auch Ville, und zwar mit widersprechenden Resultaten, mit Rad. Gentianae angestellt haben. Während letzterer fand, dafs Tannin mit Gentiania verbunden in der Wurzel vorkomme, behauptet Maisch, nachdem er verschiedene Versuche mit Gelàtine und Eisenlösungen angestellt hatte, dafs Tannin nicht in der Enzianwurzel vorkomme. Thompson stellte nun folgende Versuche an. Er machte sich einen kalten wässerigen Auszug aus der grob gepulverten Wurzel, derselbe war orangebraun gefärbt und wurde durch Eisenchloridlösung schwarz gefärbt; mit Gelatinelösung gab er beim Stehenlassen einen flockigen Niederschlag. Ein alkoholischer Auszug wurde mit Eisenchloridlösung tief schwarz und nach einiger Zeit setzte sich ein schwarzer Niederschlag ab. Eine dritte Probe wurde zuerst mit Alkohol extrahiert, sodann der Rückstand mit Wasser ausgekocht und der wässerige schwach gelb gefärbte Auszug abfiltriert. Dieses Filtrat wurde durch Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt und gab mit Gelatinelösung einen unbedeutenden Niederschlag. Wurden jedoch aus einem anderen Enzianauszug zuerst pie färbenden Stoffe entfernt, so entstand weder mit Eisenchlorid eine dunkle Färbung, noch mit Gelantinelösung ein Niederschlag. Thompson machte auch die Beobachtung, dafs bei Anwendung der frischen Wurzel bessere Resultate erzielt wurden, als bei Anwendung einer alten und trockenen Wurzel. Er kommt aus diesen Versuchen zu dem Schlufs, dafs Tannin in irgend einer Form in der Radix Gentianae vorhanden sei, zwar nur in kleinen Mengen und in Verbindung mit den färbenden Bestandteilen der Wurzel. *(Pharm. Journ. Transact. Ser. III, No. 912, p. 500.)*

Vanillin. Aus einer Reihe von Versuchen schliefst Mr. Clay W. Holmes, dafs die Aromastärke des künstlichen Vanillins bedeutend überschätzt worden ist. Bei diesen Versuchen fand er, dafs 1 Gewichtsteil Vanillin nicht 48 oder 24 Teilen Vanille, sondern nur 16 Teilen entspricht.

Zugleich bemerkt er, dafs das amerikanische Vanillin, obgleich es teurer als das französische ist, ein gelbliches Aussehen besitzt, während letzteres weifs ist. Ferner, dafs den aus der Vanille erhaltenen Vanillinkrystallen stets etwas Öl anhängt, weshalb sich dieselben ziemlich langsamer in Alkohol auflösen als die künstlich dargestellten, denen niemals Öl anhaftet und die sich sofort in Alkohol auflösen. *(Pharm. Journ. Transact. Ser. III, No. 910, p. 460.)*

Catechu. F. S. Dymond berichtet von einer neuen Sorte Catechu, die in quadratischen, 5—6 cm langen und ca. 3 mm dicken Tafeln im Handel vorkommen soll. Diese Tafeln sind aufsen braun, innen sehr blafs zimmetfarbig, von sehr bitterem, zusammenziehendem, hintennach süfslichem Geschmack. Er verglich den Wert dieser neuen Sorte Catechu mit dem einer guten Rio-Catechu, indem er aus gleichen Mengen beider Sorten nach dem Löwenthal'schen Verfahren den Gehalt an Catechugerbsäure, Catechin sowie unlöslichem Rückstand bestimmen liefs, was in dem Laboratorium von Prof. Dunstan ausgeführt wurde. In je 20,0 der beiden wurden gefunden:

in der Rio-Catechu:

Catechugerbsäure.	4,98,
Catechin	0,78,
unlöslicher Rückstand . . .	0,78;

in der neuen Sorte Catechu:

Catechugerbsäure.	6,94,
Catechin	6,53,
unlöslicher Rückstand . . .	1,54.

Hieraus ergibt sich, dafs diese neue Sorte Catechu durch ihren gröfseren Gehalt an Catechugerbsäure eine gröfsere medizinische Wirksamkeit aufweist. Ferner scheint der Grund, diese Sorte in zerschnittenem Zustande in den Handel zu bringen, darin zu liegen, das Austrocknen zu beschleunigen, um dadurch ein durch Gärung hervorgerufenes Verderben der Catechu zu verhindern. *(Pharm. Journ. Transact. Ser. III No. 910, p. 468.)*

Eine neue Thermometerskala wird in d. Scient. Amer. No. 26 p. 337 anempfohlen; es wird vorgeschlagen, den Raum zwischen dem absoluten Nullpunkt (—459,4° F.) und dem Gefrierpunkt des Wassers in 1000 Grade einzuteilen. Als Hauptvorteile dieser neuen Einteilung werden genannt die Wegschaffung der Minusgrade, die relative Kleinheit der Grade, ferner die bequeme Anwendbarkeit, die Messungen von Gasen nach der Normaltemperatur zu reduzieren, da die Ausdehnung eines Gases für je einen dieser sog. Millegrade gleich sein würde dem tausendsten Teil des Volumens dieses Gases, gemessen beim Gefrierpunkte des Wassers. Nach dieser neuen Einteilung wären dann der Gefrierpunkt des Quecksilbers bei 853°, der Gefrierpunkt des Wasser bei 1000°, die normale Blutwärme bei 1134°, der Siedepunkt des Wassers bei 1366°. *(Pharm. Journ. Transact. Ser. III No. 914, p. 539.)*

Die Einwirkung des Meerwassers auf Eisen hat Mr. C. N. Draper an einem Bruchstück eines gufseisernen Balkens beobachtet Dieser Balken lag während eines Zeitraumes von 50 Jahren am Meeresufer und war infolge von Ebbe und Flut auf diese Weise je 25 Jahre der Einwirkung des Wassers und 25 Jahre der Einwirkung der atmosphärischen Luft abwechselnd ausgesetzt. Die Oberfläche des Balkens war infolgedessen bis zu einer Tiefe von 7 Millimetern in eine graubraune graphitähnliche Masse umgewandelt, welche mit einem Messer leicht abgekratzt werden konnte, wobei eine beträchtliche Wärmemenge erzeugt wurde. Das durch das Wasser und die Luft so veränderte Gufseisen wurde vom Magneten noch angezogen und reagierte auch mit Jod, ein Zeichen, dafs es noch metallisches Eisen enthielt; elektrolytisch untersucht zeigte es jedoch einen Kohlenstoffgehalt von 23,6 Proz. *(Pharm. Journ. Transact. Ser. III No. 914, pag. 539.)*

Saccharin. E. J. Millard berichtet über Versuche, die derselbe über die gärungswidrigen Eigenschaften des Saccharins Fermenten gegenüber angestellt hat. Er bediente sich dabei einer 0,2 proz. wässerigen Lösung des Saccharins.

Bei Pepsin fand er, dafs Saccharin nur sehr wenig im Stande war, die Wirkung des Pepsins auf Albumin zu beeinträchtigen, indem in der mit Saccharin versetzten Probe das nach 20 Minuten zurückbleibende Albumin nur wenig mehr wog als das in der reinen Lösung nach derselben Zeit zurückgebliebene.

Die Einwirkung des Pankreatins auf Caseïn wurde durch Saccharin nicht merklich gehindert, wohl aber die Einwirkung desselben auf Stärke, wobei die zehnfache Menge des Ferments erforderlich war, um die gleiche Menge Stärke zu verwandeln, als ohne Saccharinzusatz von dem Pankreatin verwandelt wurde. Wurde aber vor der Einwirkung das Saccharin mit Natriumbicarbonat neutralisiert, dann fand wie im ersteren Falle ebenfalls keine bemerkenswerte Verzögerung des Verwandlungsprozesses statt.

Auch gegen Diastase verursachte Saccharin eine ziemlich grofse Verzögerung der Einwirkung auf Stärke, es war hierbei die doppelte Menge Diastase erforderlich, um ein gleich grofses Quantum Stärke zu verwandeln, als ohne Saccharinzusatz.

Papaïn gegenüber äufserte Saccharin keinen bemerkenswerten Einflufs.

Besonders wichtig dürfte aus diesen Versuchen die Beobachtung sein, dafs Alkalien die gärungwidrigen Eigenschaften des Saccharins in hohem Mafse beeinträchtigen. *(Pharm. Journ. Transact. Ser. III No. 910, p. 471.)*

Ein mechanisch wirkendes Wurmmittel hat Dr. Martinet in den Blättern von Sida floribunda, einer bei Lima vorkommenden Malvenart, entdeckt. Die Wirkung derselben scheint auf kleinen aber widerstandsfähigen Sternhaaren zu beruhen, die beim Kauen nicht zerstört werden, auf die Würmer irritierend einwirken und ihren Abgang verursachen. *(Pharm. Journ. Transact. Ser. III, No. 914.)*

Kultivierte Ipecacuanha. Mr. Hare hat die Wirksamkeit der in Ostindien kultivierten Ipecacuanha erprobt und vergleichende Versuche angestellt mit der offizinellen Ipecacuanha. Er fand dabei, dafs in Hinsicht auf den therapeutischen Wert zwischen beiden Sorten gar kein Unterschied vorhanden sei, gleichviel ob sehr kleine, gröfsere oder grofse Dosen der beiden Wurzeln verabreicht wurden. *(Pharm. Journ. Transact. Ser. III No. 913, p. 534.)*

Carbolkampfer. Mit diesem Namen bezeichnet M. B. Cochran, Schonond, Wis., eine gesättigte Auflösung von Kampfer in 95 proz. Carbolsäure. Er fand, dafs 95 proz. Carbolsäure ihr dreifaches Gewicht an Kampfer auflösen kann, und erhielt dadurch eine dünne, klare ölartige Mischung, die stark nach Kampfer, aber kaum nach Carbolsäure roch. Cochran führt sodann mehrere Fälle an, bei welchen er mit diesem Carbolkampfer sehr gute Heilerfolge erzielte. Angewendet wurde derselbe innerlich, äufserlich und als Injektion. 10 Tropfen innerlich genommen sollen ein angenehmes, ein bis zwei Stunden andauerndes Wärmegefühl im Magen hervorrufen; einige Tropfen unter die Haut eingespritzt sollen nach einem, nur einen Moment andauernden, stechenden Schmerz eine vollständige Anästhesie der benachbarten Stellen bewirken. Mit gleichen Teilen Öl gemischt oder mit Carbolkampfer getränkte Baumwolle erwiesen sich als ein vorzüglich schmerzstillendes und jede Eiterung verhinderndes Verbandmittel. *(Therap. Gazette III. Ser. No. 12, p. 805,)*

Zwei neue vegetabilische Parfüme. Scientific American bringt die Mitteilung, dafs im Handel zwei neue Parfüme vorkommen,

wovon das eine von einer Art Hylopia aus Costa-Rica kommen soll. Der Geruch desselben soll dem von Canaga odorata sehr ähnlich sein, auch sollen die Blüten dieser Hylopiaart wie die von Canaga odorata zur Bereitung von Ylang-Ylang verwendet werden. Das zweite führt den Namen „Ouco“ und besteht aus den sehr stark riechenden Blüten einer Akazienart Zentralamerikas. Dieselbe ist ausgezeichnet durch einen besonders reichblütigen Blütenstand, so dafs an ihren Fundorten die Atmosphäre weithin von ihrem Duft erfüllt ist. *(The Drugg. Bulletin No. 12, p. 262.)*

Fol. Patchouli. Mr. J. R. Jackson berichtet von einer Verfälschung der Fol. Patchouli mit den Blättern von Urena lobata. Dieselben zeichnen sich von den echten Patchouliblättern dadurch aus, dafs sie Sternhaare besitzen und auf der Rückseite, nahe an der Basis der Hauptnerven, eine eirunde Drüse aufweisen, während die Haare bei den echten Patchouliblättern einfach sind. *(Pharm. Journ. Transact. Ser. III No. 910, p. 461.)*
J. Sch.

Eine neue Bestimmungsweise der Kohlensäure nennt Vignon ein Verfahren, welches auf der Thatsache beruht, dafs ein mit Phenolphtaleïn rot gefärbtes Kalkwasser durch eine bestimmte Menge Kohlensäure entfärbt wird, mag diese nun im freien Zustande oder mit Calciumcarbonat zu Bicarbonat verbunden sein. Selbstredend eignet sich diese Methode besonders gut zur Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure in Wasser, wie man dieselbe andererseits unseres Wissens schon sehr lange bei uns in Deutschland zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft benutzt. Es überrascht daher einigermafsen, dieses Verfahren jetzt von dem genannten Autor mit ausführlicher Beschreibung und Begründung der Pariser Akademie als etwas Neues unterbreitet zu sehen. Dafs von dem bei diesen Untersuchungen benutzten Kalkwasser jeweils zuerst der genaue Titer genommen werden mufs, bedarf keiner besonderen Erwähnung. Wird dieser Titer auf 1 Liter Kalkwasser berechnet in Grammen Kalkhydrat ausgedrückt als T bezeichnet, während n die davon zur Rötung des mit Phenolphtaleïn versetzten Wassers verbrauchten Kubikcentimeter und n' die Anzahl der der Untersuchung unterworfenen Kubikcentimeter jenes Wassers bedeutet, so findet man die in letzterem enthaltene freie oder halbgebundene Kohlensäurevolummenge auf Kubikcentimeter bei 0° und 7,60 m Druck berechnet nach der Formel

$$V\, CO^2 = \frac{n \times T \times 22}{n' \times 37 \times 1{,}9774} = \frac{n\,T}{n'} \times 0{,}3.$$

Die Anwensenheit von Chloriden, Sulfaten und Nitraten des Kalks und der Magnesia beeinträchtigt die Ergebnisse nicht, ebensowenig die sehr schwache und mit der durch Ätzkalk verursachten gar nicht zu vergleichende Färbung, welche Phenolphtaleïn durch das Calciumcarbonat selbst erfährt. Enthält das Wasser Alkalisalze, deren Säuren mit Kalk unlösliche Salze bilden, oder das schwach alkalisch reagierende Magnesiumcarbonat, so hat man vor Beginn der Untersuchung auf Kohlensäure diese Salze durch Zusatz von etwas neutralem Chlorcalcium in Chloride überzuführen. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 75.)*

Das Alkaloid von Solanum grandiflorum, var. pulverulentum, ist von Freire aus dem narkotisch riechenden Fleische der stark birngrofsen, aufsen grünen, innen weifsen Früchte dieser Pflanze durch Erschöpfen der beim Vermischen mit Kalkhydrat und Austrocknen entstehenden Masse mittelst absoluten Alkohols und Fällen der salzsauren wässerigen Lösung des Verdunstungsrückstandes durch Ammoniak als ein weifses, nicht in Wasser, aber in Weingeist und verdünnten Säuren lösliches Pulver von sehr bitterem Geschmack erhalten worden. Beim

Erhitzen mit Kalihydrat gibt es ammoniakalische Dämpfe aus und seine Lösungen werden durch die allgemeinen Alkaloidreagentien gefällt. Auf einer Porzellanplatte mit einem Tropfen Schwefelsäure und einer Spur Manganhyperoxyd behandelt, läfst es erst eine gelbe, dann eine grüne und violette Färbung entstehen. Mit Schwefelsäure allein erhält man eine gelbe, dann rote Färbung. Konzentrierte Salpetersäure färbt ähnlich. Aus dem Platindoppelchlorid wurde das Molekulargewicht des Körpers zu 236,4 berechnet. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 84.)*

Kieselfluorwasserstoffsaures Chinin, und zwar sowohl das saure, wie das neutrale Salz, hat Cavazzi auf verschiedenen Wegen dargestellt. Dieses Salz scheidet sich aus Auflösungen von reinem, wasserfreien Chinin in Schwefelkohlenstoff oder absolutem Alkohol ab, wenn dieselben mit Fluorsilicium in Berührung gebracht werden. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich zuerst das neutrale Salz in weifsen Flocken aus, welche bei weiterem Hinzutritt von Fluorsilicium unter Übergang in das saure Salz sich zu einer fluorescierenden Flüssigkeit lösen. Das erstere besteht aus mikroskopischen Krystallen, welche in Schwefelkohlenstoff und Äther vollständig unlöslich sind, von Alkohol nur sehr wenig, sehr reichlich dagegen von Wasser aufgenommen werden. Man kann es auch durch Zusammenbringen von Chininhydrat mit Kieselfluorwasserstoffsäure in wässeriger Lösung und Eindampfen gewinnen, wenn man die beiden Substanzen im richtigen molekularem Verhältnis zusetzt. Die Zusammensetzung wurde durch Versetzen der wässerigen Lösung mit Chlorbaryum und Berechnung des Fluorsiliciums aus dessen hierbei sich ausscheidender Barytverbindung ermittelt. Der Autor wünscht genaue Untersuchung der physiologischen Wirkung dieser Chininverbindung, von welcher er glaubt, dafs sie gleichzeitig fieberwidrig und antiseptisch sein werde. *(Annali di Chim. e de Farmacol. 1887, Decemb., p. 341.)*

Das Salol ist auf dem besten Wege, ein sehr häufig gebrauchtes Arzneimittel zu werden, nicht nur bei uns, sondern auch im Auslande. In Frankreich benutzt man zu seiner Anwendung nach Hicot folgende Formen, und zwar, wenn es sich um den innerlichen Gebrauch handelt, in Mengen, welche einen Tagesverbrauch von 4—8 g Salol entsprechen.

1. Potio: Salol 4 g, Sacchar. 4 g, Gummi arab. pulv. 10 g, Ol. Amygdal. 15 g, Syr. Bals. Tolut. 30 g, Tinct. Quillay. Sapon. 3 g, Aq. 150 g.
2. Pastillen: Tragacanth. pulv. 1 g, Gummi arab. pulv. 3 g, Aq 10 g, Salol. 25 g, Sacchar. 60 g, Ol. Citr. gtt. V, f. tab. 100.
3. Pulver: Salol. 20 g, Vanill. saccharat. 80 g.

Zum äufserlichen Gebrauche dienen nachstehende Mischungen:

1. Salol, Amyl. ad partes aequales;
2. Salol 4 g, Äther. 4 g, Collod. elastic. 30 g;
3. Salol 4 g, Vaselin 30 g;
4. Salol 10 g, Ol. Olivar. 60 g, Aq. Calc. 60 g;
5. Salol 10 g, Ol. Cacao 40 g, Cer. alb. 3,5 g, f. suppos. X.
6. Salol 3 g, Spirit. 150 g, Ol. Anis. stell. 0,5 g, Ol. Geran. 0,5 g, Ol. Menth. 1,0 g.

Nicht nur als Antiseptikum wird das Salol äufserlich verwendet, sondern demselben, wie es scheint, in manchen Fällen auch eine spezifische Wirkung zugeschrieben, da No. 2 zur Bepinselung einiger Brustwarzen, No. 4 bei Brandwunden benutzt wird, während No. 6 als Zahnspiritus dient. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 62.)*

Kupferphosphat zur Behandlung der Tuberkulose wird von Lutton neuerdings dringend empfohlen. Derselbe meint, dafs diese

Verbindung besonders im Entstehungsmoment und in einem alkalischen Mittel wohl im Stande sei, die genannte Krankheit zu heilen, wobei das Kupfer als Spezifikum, der Phosphor als dynamisierendes Agens wirke. Er gibt das Mittel in täglichen Anfangsdosen von 0,1 g in nachstehenden Formen:

1. Pillen: Cupr. acetic. 1 g, Natr. phosphor. 5 g, Pulv. et Succ. Liquir. āā q. s., f. pil. 100.
2. Mixtur: Cupr. acet. 0,05 g, Natr. phosphoric. 0,5 g, Mixtur. gummos. 125 g.
3. Subkutane Einspritzung: Cupr. phosphoric. recent. praecip. 0,01 g, Glycerin., Aq. destill. āā 2,5.

Zur Nachkur und Verhütung von Rückfällen empfiehlt der Genannte eine Auflösung von 15 g Natriumphosphat und 30 g Extract. nuc. Jugland. in 1 Liter Malaga. *(Rév. gén. de clin. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 109.)*

Das Fehlen der Mikroben in der Exspirationsluft, welches von Lister angedeutet und von Tyndall indirekt erwiesen wurde, haben Straus und Dubreuith nun genauer experimentell verfolgt, indem sie ausgeatmete Luft von Gesunden und Tuberkelkranken in Mengen von 300 Litern, einem halbstündigen Atmen entsprechend, durch sterilisierte Fleischbrühe leiteten. Nur in seltenen Ausnahmefällen, welche auf ein Mitreifsen von Speichelteilchen zurückzuführen sind, trat während des nachfolgenden Verweilens der so behandelten Nährflüssigkeit im Brütofen eine Trübung ein, was unfehlbar hätte regelmäfsig geschehen müssen, wenn die ausgeatmete Luft Mikroben enthalten würde. Die feinen Luftröhrenäste, mit immer feuchtem Epithel ausgekleidet, bewerkstelligen eben eine vortreffliche Filtration der durch sie strömenden Luft, indem nicht nur Mikroben, sondern alle suspendierten festen Teilchen dort zurückgehalten werden. So erklärt sich auch, warum ausgeatmete Luft optisch rein ist, so dafs ein im verfinsterten Zimmer durch sie gehender Lichtstrahl keine leuchtende Linie hervorruft, wie dieses in unserer gewöhnlichen Stubenluft geschieht, und es erklärt sich ferner der gutartige Heilungsverlauf von Verwundungen im Thorax an solchen Stellen, welche nur der durch die Lungen gegangenen Luft zugänglich sind. Die in von Menschen erfüllten geschlossenen Räumen thatsächlich stattfindende Verschlechterung der Luft aber wird unter keinen Umständen auf eine Anreicherung derselben mit Mikroben durch die ausgeatmete Luft geschoben werden dürfen, vielmehr der nachweislich grofse Mikrobengehalt derselben auf den von Kleidern und Boden aufgewirbelten Staub zurückgeführt werden müssen. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888. T. XVII, p. 78.)*

Der Polymorphismus vieler Mikroben ist eine mehr und mehr anerkannte, aber noch keineswegs in ihrem vollen Umfange an der Hand des Experiments verfolgte Thatsache. Guignard und Charrin haben für den Baccillus pyocyaneus diesen Weg beschritten, wie denn überhaupt aus sofort einleuchtenden Gründen chromogene Mikroben sich zu solchen Versuchen am besten eignen. Die von den Genannten benutzte Nährflüssigkeit war Fleischbrühe, und es zeigte sich, dafs schon Zusätze verschiedener organischer und unorganischer Säuren, von Salzen, Alkoholen und dergleichen, wesentliche Gestaltveränderungen des Mikroben hervorriefen. Werden Phenol oder Kreosot in einer zur Entwickelungshemmung ungenügenden Menge zugesetzt, so nimmt der Bacillus die Form einer ächten Bakterie an, während β-Naphthol in der Menge von 0,2—0,25 g auf den Liter, oder auch 0,5 g Phenol, sowie 40 ccm Alkohol zur Gestaltung von Bazillen führen, welche bald einzeln, bald zu Fäden verkettet auftreten.

Borsäure in geringem Zusatz hemmt die Entwickelung, bei 4—5 g im Liter schwellen die Bazillen erst an, werden dann körnig, vom dritten Tage an wieder homogen; bei 6 g und 7 g krümmen sich dieselben bis zur Bildung geschlossener Ringe. Wenige Gramme Salicylsäure führen nach mehreren Wochen zur Umgestaltung in kugelige, dickwandige Dauerzellen, ähnlich den Mikrokokken, so dafs hier an Stelle der vegetativen Form die erhaltende und reproduktive tritt. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888. T. XVII, p. 49.)*

Pepton auf chemischem Wege ohne Dazwischenkunft von Pepsin erzeugt zu haben ist das Verdienst von Clermont. Derselbe behandelte je 20 g gehacktes Muskelfleisch und 30 g Wasser mit 0,5 g Schwefelsäure, indem er diese Mischung im zugeschmolzenen Rohr im Oelbade sechs Stunden lang auf 180° erhitzte. Nach dem Öffnen entwichen gasige Produkte in geringer Menge, beim Eintrocknen der braunen Flüssigkeit machten sich ammoniakalische Dämpfe bemerklich und die hinterbleibende, 2 g betragende Masse wurde von Wasser leicht aufgenommen zu einer gut filtrierenden Lösung, welche weder durch Mineralsäuren, noch Essigsäure gefällt wird, wohl aber mit ihrem vierfachen Volumen Alkohol einen reichlichen Niederschlag gibt und auch durch Tannin, Sublimat und Platinchlorid präzipitiert wird, also reines Pepton darstellt.

Bei sonst gleichem Verfahren, aber unter Weglassung der Schwefelsäure erhält man eine etwas trübe, schlecht filtrierende und mit Salpetersäure eine Ausscheidung gebende Flüssigkeit, welche kein Pepton, sondern nur Syntonin enthält, das aber durch Pepsineinwirkung bei 35° in angesäuertem Wasser rasch in Pepton übergeht. So gewonnene Peptone haben nur Nährwert, während die mit Pepsin bereiteten Handelspeptone auch noch sehr erhebliche verdauende Kraft besitzen und meist noch ihr gleiches Gewicht Albuminsubstanzen zu peptonisieren vermögen. *(Ac. de sc. p. 1, Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 76.)*

Der toxikologische Nachweis von Brom und Jod ist im Allgemeinen in den betreffenden Spezialwerken etwas kurz behandelt, wohl deshalb, weil die organoleptischen Eigenschaften dieser Körper von einer Art sind, dass sie die Verwendung zum Giftmord ausschliefsen. Immerhin bleibt noch die Möglichkeit ihrer Benutzung zum Selbstmord bestehen, welche erhöht wird durch die Leichtigkeit, sich diese in der Photographie und Industrie vielgebrauchten Stoffe zu verschaffen. Vitali hat zur thunlichsten Ausfüllung dieser Lücke besondere Studien angestellt, indem er 1 g Brom oder Jod in Wasser gelöst und suspendiert auf 300 g möglichst fein zerkleinerten Fleisches wirken liefs. Schon nach wenigen Minuten war jeder Geruch nach diesen Halogenen verschwunden und keine Spur der letzteren mehr im freien Zustande vorhanden. Ein gründlich durchdachter und sorgfältig ausgeführter Untersuchungsgang, bei welchem die eingetrocknete Fleischmasse der Reihe nach mit absolutem Alkohol, Wasser und verdünnter Kalilauge behandelt wurde, lehrte, dafs sich Halogenwasserstoffsäure gebildet hatte, welche teils frei, teils in Verbindung mit Eiweifskörpern vorhanden war. Letztere Verbindungen waren teilweise in Alkohol, teilweise nur in Wasser löslich, und es konnte ihr Halogengehalt durch Behandlung des Rückstandes der betreffenden Fleischauszüge mit Ätzalkalien an diese gebunden und in dieser Form weiterhin in bekannter Weise nachgewiesen werden. Bildung direkter Substitutionsprodukte der Proteïnsubstanz mit Halogen bleibt nebenher möglich. *(L'Orosi, 1887, Décembre, p. 400.)* *D. G. V.*

C. Bücherschau.

Die neueren Arzneimittel, in ihrer Anwendung und Wirkung dargestellt von Dr. W. F. Loebisch, Professor und Vorstand des Laboratoriums für angewandte medizinische Chemie an der Universität Innsbruck. Dritte umgearbeitete und vermehrte Auflage. 440 S. gr. 8. Wien und Leipzig, Urban & Schwarzenberg, 1888.

Das erst kürzlich in zweiter Auflage erschienene und auch im Archiv besprochene kleine Werk: „Die neueren Arzneimittel von Dr. B. Fischer" dürfte wohl in den Händen jedes Apothekers sein, welcher einiges Interesse für die neuere pharmaceutische Literatur besitzt. Der gleichlautende Titel des vorliegenden Werkes legt es nahe, die beiden Bücher mit einander zu vergleichen. Das Fischer'sche ist, um es kurz zu sagen, für den Apotheker geschrieben, denn es verfolgt in erster Linie den Zweck, eine anschauliche Darstellung der in Frage kommenden Stoffe vom chemisch-pharmaceutischen Standpunkte aus zu geben; das Loebisch'sche Buch dagegen ist für den Arzt bestimmt, handelt also vorzugsweise von der Anwendung und Wirkung der neuen Arzneimittel und gibt am Schlufs eines jeden Artikels eine Anzahl ausgewählter Rezeptformulare. Selbstverständlich erfährt im letzteren Werke auch die Chemie volle Berücksichtigung und bei jedem Mittel werden dessen chemische Zusammensetzung, Bildungsweise, Darstellungsmethode erläutert, sowie die chemisch-physikalischen Eigenschaften angegeben. Gegen die frühere Auflage ist die gegenwärtige durch Aufnahme aller wichtigeren sich bewährt habenden neuen Arzneimittel, wie Paraldehyd, Amylenhydrat, Acetanilid, Naphtalol, Saccharin, Salol, Jodol, Antipyrin, Ichthyol, Creaïn, Strophantus u. s. w., vermehrt worden.

Zweifellos ist es in der jetzigen Zeit für den Apotheker sehr nützlich, ein Werk wie das vorliegende, wenn dasselbe auch zunächst für medizinische Kreise berechnet ist, zu besitzen; das Loebisch'sche Buch ist der besten Empfehlung wert.

Dresden. *G. Hofmann.*

Encyklopädie der Naturwissenschaften, herausgegeben von Professor Dr. W. Förster u. s. w. — Erste Abtheilung, 52. Lieferung enthält: Handbuch der Botanik. Zwanzigste Lieferung. — Breslau, Eduard Trewendt, 1887. 128 S. in gr. 8⁰.

Fortsetzung der Dr. Zimmermann'schen Abhandlung: „Die Morphologie und Physiologie der Pflanzenzelle". Es wird zunächst der I. Abschnitt dieser interessanten Arbeit zu Ende geführt, welcher in 11 Kapiteln folgende Themata behandelt: Vermehrung und Metamorphosen der Chromatophoren; einige weitere Organe des Plasmakörpers; die Proteïnkörper und Proteïnkrystalloide; die Stärkekörner und verwandte Körper; die übrigen festen Einschlüsse der Zelle; der Zellsaft und die übrigen flüssigen Einschlüsse der Zelle; die chemische Beschaffenheit der Zellmembran; die Gestalt der Zellmembran; die feinere Struktur der Zellmembran, Entstehung und Wachsthum der Zellmembran, Zellbildung und Zellwachsthum. — Der II. Abschnitt, die Physiologie der Zelle, verbreitet sich in 3 Kapiteln über die Theorie der Quellung und Osmose, die physikalischen Eigenschaften der Zellmembran, die hygroskopischen Pflanzenteile und beginnt im 4. Kapitel mit den physikalischen Eigenschaften des Plasmakörpers. — Auch in dieser Lieferung wird das Vor-

getragene durch eine Reihe instruktiver Abbildungen dem Verständnis des Lesers näher gebracht.

Erste Abtheilung, 53. Lieferung enthält: Handwörterbuch der Zoologie, Anthropologie und Ethnologie. Einundzwanzigste Lieferung. — Breslau, Eduard Trewendt, 1887. 128 S. in gr. 8⁰.

Von „Magyaren“ bis „Mernaken“ reichend, bringt vorliegende Lieferung in gewohnter Weise eine Fülle des Interessanten und Wissenswerten, diesmal vorzugsweise für den Ethnographen. Fast jede Seite redet, in bald kürzeren, bald längeren Artikeln, aus der Feder des völkerkundigen Fr. von Hellwald, von fremden Sitten und Gebräuchen aus allen Teilen des Erdballs. Ein hervorragender zoologischer Beitrag ist unter Anderem Griesbach's anatomischer, durch Abbildungen erläuterter Artikel „Mensch“ (allgemeine Entwickelung), während Dr. A. Reichenow's Aufsätze über „Mauser“, „Meisen“, „Megalaemidae“ (Bartvögel, Familie der Klettervögel) u. s. w. dem Ornithologen willkommen sein werden.

Zweite Abteilung, 44. und 45. Lieferung, enthalten: Handwörterbuch der Chemie. 24. und 25. Lieferung. — Breslau, Eduard Trewendt, 1887. Je 128 S. in gr. 8⁰. — Inhalt: „Isomorphie“, „Kalium“, „Kautschuk“, „Ketonalkohole“, „Ketone (Acetone)“, „Ketonsäuren“, „Knochen, Knorpel und Zähne“, „Kobalt“. Ein Inhaltsverzeichnis beschliefst die 25. Lieferung und zugleich den V. Band dieses trefflichen chemischen Handwörterbuches, welches auch in den 2 vorliegenden Lieferungen dem Gebiete der rein wissenschaftlichen wie der angewandten Chemie, der Technik und der Physiologie Rechnung zu tragen bemüht ist. Teilen wir zum Schlusse unseren Lesern mit, was über das Geschichtliche des Kautschuks von den Verf. dieses Artikels, C. Engler und E. Herbst, hier gesagt ist: „Die erste sichere Nachricht über den Kautschuk findet sich in des spanischen Historikers Antonio Herrera (gest. 1625) Geschichte der zweiten Reise des Columbus; es wird erzählt, dafs die Eingeborenen Hayti's mit elastischen Bällen aus einem getrockneten Pflanzensaft gespielt hätten. Die gleiche Nachricht findet sich in Juan de Torquemada's Buch De la Monarquia Indiana (Madrid 1615), nur wird hier noch hinzugefügt, dafs die Bälle aus dem Safte des Ulebaums gefertigt seien, welcher Name noch heute für Castilloa elastica in Mexiko gebräuchlich ist. Nach Blossom war übrigens auch den Chinesen sowohl Kautschuk als auch Guttapercha lange bekannt. Diese Nachrichten blieben jedoch wenig beachtet, so dafs der Kautschuk, als er im Anfang des vorigen Jahrhunderts zum erstenmale in Form von Beuteln und Flaschen nach Europa kam, ein seiner Natur und Herkunft nach ganz unbekanntes Material war. Nachdem aber im Jahre 1736 De la Condamine der Pariser Akademie bekannt gegeben hatte, dafs Kautschuk der eingetrocknete Milchsaft eines Baumes sei, gelang es 1751 Fresnau, den letzteren in Cayenne aufzufinden. — Während Kautschuk von den Eingeborenen Brasiliens, Guyanas und Ostindiens lange gekannt und zu Schuhen, Flaschen, Beuteln etc. verwertet war, blieb in Europa seine Verwendung etwa bis zum Jahre 1820 einzig auf das zuerst von Priestley vorgeschlagene Auslöschen von Bleistiftstrichen beschränkt, worauf sich auch der englische Name „India Rubber“ bezieht. — Macintosch verfertigte 1823 zuerst die noch heute nach ihm benannten wasserdichten Gewebe mit Hilfe des Kautschuks; diese hatten jedoch den für ihren praktischen Gebrauch sehr lästigen Fehler, in der Kälte hart und spröde zu werden. Allgemeiner kam Kautschuk erst in Aufnahme, als 1842 Goodyear und 1843 Hancock das Vulkanisieren desselben erfanden und nachdem es ersterem im Jahre 1852 gelang, das sogen. Hartgummi darzustellen.“

A. Geheeb.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstrasse 32.

1888. März.[2]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XV. Jahrgang, Bd. 226, Hft. 6. (3. Reihe, Bd. 26, Hft. 6.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins.

Herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin.

Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

Inhalt:

A. Originalmitteilungen.

Seite

Dr. Max Wernecke, Das Coffeïn . . . 233
Dr. Herm. Warnecke, Wrightin und Oxywrightin . . . 248
G. Vulpius, Zersetzung von gelösten Jodverbindungen . . . 261
W. Stromeyer, Radix Ipecacuanhae pulverata . . . 265
Hermann Werner, Zur Chloroformrektifikation . . . 267

B. Monatsbericht.

Bettink, Die Wurzel von Ophioxylon serpentinum . . . 268
B. v. d. Marck, Zur Darstellung von Pikrotoxin . . . 269
M. Gottschalk, Einwirkung von Salpetersäure auf Pentamethylbenzol . . . 269
Ed. O. v. Lippmann, Über eine im Rübenzucker vorkommende reduzierende Substanz 269
A. G. Ekstrand und C. T. Johanson, Zur Kenntnis der Kohlehydrate . . . 269
O. v. d. Pfordten, Die niedrigste Verbindungsstufe des Silbers . . . 270
Lothar Meyer, Über die Darstellung von Jodwasserstoff . 270
P. Klason, Darstellung von Sulfhydraten und Sulfiden . 270
Pasteur, Beiträge zur Kenntnis der Chinaalkaloide . . . 271
O. Wallach und Fr. Heusler, Über organische Fluorverbindungen . . . 271
C. Wehmer und B. Tollens, Bildung von Lävulinsäure . . 272
Laborde und Riche, Die physiologische Wirkung der Nickelsalze . . . 272
Claes, Zum Nachweis von Alaun im Mehl . . . 272
Morin, Die Untersuchung von Cognak . . . 273
de la Puerta, Anilinfarbstoffe im Rotwein . . . 273
Gigli, Der Kupfernachweis im Wein . . . 273
Garzino, Chlorbrombenzol . 274
Lafont, Ameisensäure und Camphene . . . 274
Pannetier, Extraktverfälschung durch Dextrinzusatz 274
Balland, Tinkturenabsätze . 275
Coreil, Die Zersetzung von Jodoformlösungen . . . 275
Thom. A. Edison, Pyromagnetische Elektricitätserregung 275
William Duncan, Reduktion von Ferrochlorid zu Ferrichlorid durch Pepsin und ähnliche Stoffe . . . 276
E. J. Woollrey, Bestimmung von Arsen mit Jod . . . 276

Ausgegeben den 31. März.

Seite
C. H. Bothalmey, Reduktion von Kaliumbichromat durch Oxalsäure 277
Dr. Andreer, Über Resorcin als Mittel gegen Seekrankheit 277
Hafermehl gegen Verbrennungen 277
J. W. Stainer. Natriumhypobromit und Eiweifs im Harn 278
C. J. H. Warden, Embelia Ribes 278

Seite
Dr. J. V. Shœmaker, Das Rhizom von Geranium Maculatum 279
F. O. Bower, Von Ameisen bewohnte Pflanzen 279
Brookes und Green, Eine neue Sorte Gummi arabicum 279
David Hooper, Die Rinde von Michelia Nilagirica . . . 279

C. Bücherschau.

Chemische Studien über den Hopfen. Inaugural-Dissertation von Maurits Greshoff 280
Von Köhler's Medizinal-Pflanzen-Atlas, herausgegeben von G. Papst 280

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 ℳ.

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstrafse No. 3/4, einzusenden.

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. **Beilage-Gebühr** für das Tausend der Auflage — z. Z. 3300 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Das Gesamt-Verzeichnis
des
Inhalts der Archivjahrgänge
1858—1873
wird den Vereinsmitgliedern gebunden und franco gegen Einsendung des Selbstkostenpreises von ℳ 3.— (und 5 ₰ Bestellgeld bei Posteinzahlung) auf Verlangen zugeschickt von dem **Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstr. 3/4.**

Repetitorium der Botanik
von Dr. **M. Wolter.**
Mit 16 Tafeln Abbildungen.
Preis 2 ℳ.
Zu beziehen durch alle Buchhandlungen oder direkt vom Verleger **Hermann Wolter** in Anklam.
[10]

Extr. Filicis Ph. G. II.
Frisch bereitet
Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a/Harz. [8]

Tinct. Valerian. & rad. Valerian. Hercyn, sowie homöopath. und alle Tincturen Ph. G. II.
Blankenburg a. Harz.
[13] **Dr. Weppen & Lüders.**

ARCHIV DER PHARMACIE.

26. Band, 6. Heft.

A. Originalmitteilungen.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

15. Ueber das Coffeïn.

Vierte Mitteilung:

Verhalten des Coffeïns gegen Jodwasserstoffsäure, Chlorjod etc.

Von Dr. Max Wernecke.

Das Coffeïn, welches im Jahre 1820 von mehreren Forschern gleichzeitig und unabhängig von einander entdeckt wurde, ist schon vielfach der Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen, ohne dafs es indessen bis jetzt gelungen ist, die Konstitution dieser interessanten Base mit Sicherheit festzustellen.

Nachdem es bereits Strecker[1]) gelang, das Coffeïn künstlich aus Theobromin darzustellen und seine Beziehungen zu dem Xanthin darzulegen, hat E. Fischer[2]) in einer umfangreichen Arbeit die Beziehungen dieser Base auch zu anderen Gliedern der Harnsäurereihe experimentell erläutert. E. Schmidt[3]) stellte später Versuche an, die dahin zielten, durch Eliminierung der Methylgruppen vom Coffeïn abwärts zum Theobromin resp. Xanthin zu gelangen. Zu diesem Zwecke liefs derselbe starke Salzsäure bei erhöhter Temperatur auf Coffeïn einwirken, konnte indessen eine Spaltung in dem angedeuteten Sinne nicht erreichen. Die Einwirkung der Salzsäure trat erst bei Temperaturen über 200° ein und das Coffeïn wurde hierbei vollständig in Kohlen-

---

[1]) Annal. Chem. u. Pharmac. 118, 151 und 176.

[2]) Annal. Chem. u. Pharmac. 215, 257.

[3]) Annal. Chem. u. Pharmac. 217, 270; dieses Archiv 1883, 656.

säureanhydrid, Ameisensäure, Sarkosin, Methylamin und Ammoniak (vielleicht auch Kohlenoxyd) zerlegt:

$$C_8H_{10}N_4O_2 + 6H_2O = 2CO_2 + CH_2O_2 + C_3H_7NO_2 + NH_3 + 2NCH_5.$$

Ebensowenig liefs sich durch Salzsäure eine Spaltung des Coffeïnmethylhydroxyds[1]) erzielen, welche geeignet gewesen wäre, einen Einblick in die Konstitution des Coffeïns zu bieten. Als Spaltungsprodukte wurden isoliert: Dimethyldialursäure, Methylamin und Ameisensäure; ein Teil des angewendeten Coffeïnmethylhydroxyds ging in das sehr beständige Coffeïnmethylchlorid über, während eine weitere nur sehr geringe Menge sekundären Reaktionen unterlag:

$$\underset{\text{Coffeïnmethylhydroxyd}}{2C_9H_{14}N_4O_3} + 6H_2O = \underset{\text{Dimethyldialursäure}}{2C_6H_8N_2O_4} + 4NCH_5 + 2CH_2O_2.$$

Es erschien mir nun im Anschlufs an diese Arbeiten zunächst angezeigt, auch die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Coffeïn zu untersuchen, und weiter das Coffeïnmethylhydroxyd durch die entsprechende Äthylverbindung zu ersetzen, um deren Verhalten gegen Agentien festzustellen. Bei der häufig verschiedenen Wirkungsweise, welche Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff organischen Körpern gegenüber zeigen, war es nicht unwahrscheinlich, dafs hierbei andere Spaltungsprodukte gebildet würden, als die von Schmidt bei der Einwirkung der Salzsäure beobachteten, und dafs sich vielleicht neue Anhaltspunkte für die Ableitung der gesuchten Konstitutionsformel ergeben würden. Der Versuch hat allerdings diese Voraussetzung nicht bestätigt, wie aus Nachstehendem hervorgeht.

Als Ausgangsmaterial zu den unten beschriebenen Versuchen benutzte ich käufliches Coffeïn, das in lockeren, weifsen Nadeln vorlag. Da sich dasselbe schon durch sein Aufseres als genügend rein dokumentierte, so wurde es direkt ohne vorhergehendes Umkrystallisieren einer Kontrollanalyse unterworfen. Dieselbe ergab folgende Daten:

0,3949 verloren bei 100° getrocknet 0,0277 H_2O = 7,012 Proz.

0,2136 bei 100° getrockneter Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegter reduzierter Kupferspirale verbrannt lieferten:

0,3848 CO_2 = 49,132 Proz. C

0,0963 H_2O = 5,01 Proz. H.

---

1) Annal. Chem. u. Pharmac. 228, 141.

0,3676 derselben Substanz, nach Will und Varrentrapp, verbrannt gaben:

$$0{,}7476 \text{ Pt.} = 28{,}83 \text{ Proz. N.}$$

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$
H_2O	7,012 Proz.	8,49 Proz.
		für wasserfreies Salz berechnet
C	49,132 Proz.	49,48 Proz.
H	5,01 „	5,15 „
N	28,83 „	28,86 „

Der Schmelzpunkt des getrockneten Coffeïns lag bei 230° C.

Verhalten des Coffeïns gegen Jodwasserstoff.

Vollkommen wasserfreies Coffeïn wurde mit überschüssiger konzentrierter Jodwasserstoffsäure und etwas amorphem Phosphor in ein Rohr eingeschmolzen und dasselbe zunächst 3 Stunden auf 100° erhitzt. Die erwartete Spaltung des Coffeïns war hierdurch nicht herbeigeführt worden, sondern es hatte sich nur dessen jodwasserstoffsaures Salz gebildet, welches in starken gelblichen Nadeln auskrystallisiert war. Nach weiterem vierstündigen Erhitzen auf 150° war die Reaktion erfolgt; beim Öffnen des Rohres machte sich ein starker Druck bemerkbar und es entwichen reichliche Mengen von Kohlensäureanhydrid und Posphorwasserstoff.

Der Inhalt des Rohres wurde nun in einer Schale zur Trockne verdampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und das ausgeschiedene Jod abfiltriert. Die beim Auflösen jenes Rückstandes wieder eintretende Entwickelung von Posphorwasserstoff deutete auf die Anwesenheit von Phosphoniumjodid hin, dessen Bildung auch bei späteren Versuchen nachgewiesen wurde (Krystallform, Zersetzung mit Kalilauge). Das erhaltene Filtrat wurde im Schwefelsäure-Exsiccator sich selbst überlassen; nach einigen Tagen war dasselbe zu einer festen Krystallmasse erstarrt.

Ein Teil derselben wurde in wenig Wasser gelöst, mit überschüssiger Natronlauge erwärmt und die entweichenden Gase in Salzsäure aufgefangen. Nach Zusatz von Platinchlorid wurde die Flüssigkeit im Wasserbade etwas eingedampft und dann über Schwefelsäure weiter konzentriert. Es schieden sich zunächst gut ausgebildete Octaëder von Ammoniumplatinchlorid ab, später krystallisierte Methylaminplatinchlorid

in den charakteristischen hexagonalen Blättchen aus. Erstere Verbindung wurde sofort analysenrein erhalten, während die letztere zur Entfernung des beigemengten Platinsalmiaks nochmals umkrystallisiert wurde.

Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

I. Ammoniumplatinchlorid.

1,0838 bei 100° getrockneter Substanz hinterliefsen beim Glühen 0,4752 Pt = 43,84 Proz.

	Gefunden:	Berechnet für $(NH_4)_2PtCl_6$
Pt	43,84 Proz.	43,93 Proz.

II. Methylaminplatinchlorid.

0,2527 Substanz bei 100° getrocknet hinterliefsen 0,1042 Pt = 41,23 Proz.

	Gefunden:	Berechnet für $(NH_2CH_3HCl)_2PtCl_4$
Pt	41,23 Proz.	41,32 Proz.

Der Rest jener Krystallmasse wurde in Wasser gelöst und durch anhaltendes Digerieren mit Bleioxyd von Ammoniak und Methylamin befreit. Der Rückstand wurde mit heifsem Wasser aufgenommen, durch Filtration vom Jodblei und dem überschüssigen Bleioxyd getrennt und aus dem Filtrat dann das gelöste Blei mittels Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nach abermaligem Filtrieren und Verjagen des Schwefelwasserstoffs wurde die Flüssigkeit mit überschüssiger Platinchloridlösung versetzt und über Schwefelsäure stehend sich selbst überlassen; nach circa 8 Tagen war dieselbe zu einem dickflüssigen, zähen Liquidum eingetrocknet, ohne dafs sich Krystalle des erwarteten Sarkosinplatinchlorids gebildet hatten.

Bei der bekannten Schwierigkeit, geringe Mengen leicht löslicher organischer Körper zu reinigen und zur Krystallisation zu bringen, mufste ich zunächst bemüht sein, ein etwas gröfseres Quantum des event. gebildeten Sarkosins zu erhalten, und behandelte deshalb weitere Mengen von Coffeïn in der angegebenen Weise mit Jodwasserstoff und Phosphor.

Ein Teil des Reaktionsproduktes wurde zur Prüfung auf Jodmethyl im Wasserbad der Destillation unterworfen, jedoch mit negativem Resultat.

Der Rest wurde zum Nachweis der Ameisensäure mit Wasser verdünnt und auf dem Drahtnetze etwa der dritte Teil abdestilliert; das Destillat wurde mit kohlensaurem Natron neutralisiert und zur Trockne verdampft, um den die Reaktion verdeckenden Phosphorwasserstoff zu entfernen. Die wässerige Lösung des Rückstandes gab sowohl mit

Silbernitrat wie mit Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid die charakteristischen Ameisensäurereaktionen.

Der Destillationsrückstand wurde nun wie bei dem früheren Versuch mittels Bleioxyd vom Ammoniak und Methylamin befreit. Aus dem Filtrat wurden die letzten Spuren von Jod durch feuchtes Silberoxyd und schliefslich das hierbei gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Bei diesem sowie den weiteren Versuchen zog ich es vor, das Sarkosin nicht in das Platindoppelsalz, sondern in das Kupfersalz überzuführen, weil letzteres etwas schwerer löslich ist und im reinen Zustande ebenfalls gut krystallisiert.

Zu diesem Zweck wurde die vom ausgeschiedenen Schwefelsilber getrennte Flüssigkeit — nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs — mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd einige Zeit gekocht und filtriert. Es resultierte eine intensiv blau gefärbte Lösung, aus der beim Eindampfen ziemlich beträchtliche Mengen von Coffeïn auskrystallisierten, dagegen Krystalle von Sarkosinkupfer nicht erhalten werden konnten.

Da sich hiernach beim vierstündigen Erhitzen auf 150° immer noch ein grofser Teil des angewendeten Coffeïns der Einwirkung des Jodwasserstoffs entzieht, so wurden neue Quantitäten Coffeïn mit Jodwasserstoff und Phosphor fünf bis sechs Stunden lang auf 175° erhitzt; hierbei trat denn auch fast die gesamte Menge desselben in Reaktion. Die weitere Behandlung geschah wie vorher.

Der schliefslich erhaltenen stark blauen Lösung des Kupfersalzes konnten die geringen Coffeïnreste, welche demselben noch beigemengt waren, nicht vollständig durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen werden, andererseits hinterliefs dieselbe beim Eindampfen oder freien Verdunsten stets nur eine schmierige, hygroskopische Masse, aus der sich keine Krystalle abschieden. Als ich schliefslich die Krystallisation in der Weise herbeizuführen suchte, dafs ich die konzentrierte wässerige Lösung mit Alkohol versetzte, fiel die gesamte Menge des Kupfersalzes in Form von hellblauen feinen Nadeln aus, die durch Absaugen und Auswaschen mit Alkohol von der Mutterlauge getrennt wurden. Sowohl die Fällbarkeit durch Alkohol (wässerige Lösung von Sarkosinkupfer wird, wie ein Kontrollversuch zeigte, durch Alkohol nicht gefällt), als auch die Krystallform und Farbe des Niederschlages liefsen darauf schliefsen, dafs hier Glycocollkupfer und kein Sarkosinkupfer vorlag. Leider war auch jetzt noch die erhaltene Menge so gering

(aus 15,0 Coffeïn ca. 0,04 Glycocollkupfer), dafs von der Analyse nur annähernde Resultate erwartet werden konnten:

0,0337 der lufttrocknen Substanz verloren bei 100° 0,0025 H^2O entsprechend 7,478 Proz. gegen berechnete 7,843 Proz.

0,0312 Substanz bei 100° getrocknet hinterliefsen beim Glühen 0,0123 CuO = 0,00982 Cu = 31,47 Proz. gegen 30,02 Proz., welche die Formel verlangt.

Als Zersetzungsprodukte waren somit aufgetreten:

Kohlensäureanhydrid, Ameisensäure, Glycocoll, Ammoniak, Methylamin, Phosphorwasserstoff und Phosphoniumjodid.

Ob sich neben Kohlensäure auch Kohlenoxyd gebildet, konnte bei der gleichzeitigen Anwesenheit von Phosphorwasserstoff nicht sicher erkannt werden.

Es wurde nun derselbe Versuch ohne den Zusatz des Phosphors wiederholt; trocknes Coffeïn wurde mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure fünf Stunden auf 175° erhitzt. Jetzt liefs sich neben Kohlensäure auch Kohlenoxyd mit Sicherheit nachweisen, doch war Ameisensäure nicht oder nur in Spuren in dem Reaktionsprodukte vorhanden. Ammoniak und Methylamin wurden als Platindoppelsalze erhalten.

Die flüchtigen Basen wurden, wie bei den früheren Versuchen, durch Digestion mit Bleioxyd ausgetrieben, etwa gelöstes Jod mit Silberoxyd ausgefällt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die nach dem Abfiltrieren der Schwefelmetalle und dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs erhaltene Flüssigkeit zeigte einen schwach süfslichen Geschmack und gab beim Kochen mit Kupferhydroxyd eine mehr azurblau gefärbte Lösung, aus der durch Versetzen mit Alkohol keine Krystallnadeln gefällt wurden. Die Flüssigkeit wurde häufig mit Chloroform ausgeschüttelt und nach dem Zusatz von etwas Alkohol der freien Verdunstung überlassen. Nach längerem Stehen schieden sich gut ausgebildete Krystalle ab, die durch Absaugen und Abspülen mit Alkohol von der Mutterlauge getrennt wurden.

Die Analyse der lufttrockenen Krystalle ergab folgende Resultate

0,2218 verloren während des Trocknens bei 100° 0,0267 H_2O = 12,04 Proz.,

0,1980 der bei 100° getrockneten Substanz hinterliefsen beim Glühen 0,0550 CuO = 22,13 Proz. Cu.

		Berechnet für
Gefunden:		$(C_3H_6NO_2)_2Cu + 2H_2O$
H_2O	12,04 Proz.	13,06 Proz.
		auf wasserfreies Salz
Cu	22,13 Proz.	22,23 Proz.

Sowohl die bei dieser Analyse gefundenen Werte, wie auch die Krystallform, welche genau mit derjenigen übereinstimmte, die auf andere Weise aus Coffeïn erhaltene Krystalle von Sarkosinkupfer zeigen, beweisen, dafs bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Coffeïn unter den angegebenen Bedingungen, ebenso wie bei der Einwirkung des Chlorwasserstoffs, Sarkosin gebildet wird.

Die vorstehenden Versuche haben gezeigt, dafs die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Coffeïn schon bei wesentlich niedrigerer Temperatur beginnt, als die der Salzsäure, völlige Spaltung indessen erst bei fünf- bis sechsstündigem Erhitzen auf 175° stattfindet. Die Reaktionsprodukte sind, wenn das Erhitzen ohne Zusatz von Phosphor geschieht, dieselben wie bei der Anwendung von Salzsäure, nämlich:

Kohlenoxyd,[1]) Kohlensäureanhydrid, Ameisensäure, Sarkosin, Ammoniak und Methylamin.

$$C_8H_{10}N_4O_2 + 6H_2O = 2CO_2 + CH_2O_2 + C_3H_7NO_2 + NH_3 + 2NCH_5.$$

Findet dagegen die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Phosphor statt, so wird an Stelle von Sarkosinkupfer anscheinend Glycocollkupfer gebildet und es tritt Phosphorwasserstoff und Jodphosphonium auf.

Gelegentlich der obigen Untersuchungen habe ich zur Vervollständigung unserer Kenntnisse von dem chemischen Verhalten des Coffeïns einige Versuche über die Einwirkung, welche Äthylenbromid, Jodäthyl, Phenylhydrazin und Chlorjod auf diese Base ausüben, sowie über das Verhalten von Chlorcoffeïn gegen Jodäthyl und Natrium angestellt, deren Resultate im Nachfolgenden mitgeteilt werden mögen.

Coffeïn und Äthylenbromid.

Trocknes Coffeïn wurde mit überschüssigem Äthylenbromid in ein Rohr eingeschmolzen und dasselbe ca. vier Stunden lang in ein lebhaft

[1]) Das Kohlenoxyd ist nur als ein sekundäres Spaltungsprodukt der Ameisensäure aufzufassen, da beim Auftreten desselben die Menge der Ameisensäure abnimmt.

kochendes Wasserbad eingesenkt. Nach dem Erkalten bildete der Rohrinhalt eine weifse, anscheinend krümelige Masse, welche die Flüssigkeit vollständig aufgesaugt hatte; Druck war beim Öffnen des Rohres nicht zu bemerken. Eine herausgenommene Probe löste sich in Chloroform leicht und vollständig auf. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol resultierten feine, weifse Nadeln, deren Äufseres sowohl, wie deren Schmelzpunkt mit dem des Coffeïns übereinstimmten; da auch die Prüfung auf eventuellen Bromgehalt negativ ausfiel, so war erwiesen, dafs Einwirkung des Äthylenbromids auf das Coffeïn nicht erfolgt war.

Infolge dessen wurde das Rohr nach nochmaligem Zusatz von etwas Äthylenbromid wieder zugeschmolzen und sechs Stunden auf 150 ^{0} erhitzt; auch jetzt war noch keine wesentliche Veränderung der Masse zu bemerken, weshalb das Erhitzen weitere sechs Stunden lang fortgesetzt und die Temperatur dabei zwischen 190 ^{0} und 200 ^{0} erhalten wurde.

Nach dem Erkalten zeigte der Rohrinhalt eine leichte gelbbräunliche Färbung. Derselbe wurde in möglichst wenig kochendem Alkohol gelöst, die beim Erkalten auskrystallisierenden Nadeln durch Absaugen getrennt und die Mutterlauge der freien Verdunstung überlassen; nach längerem Stehen schieden sich einige dickere, mehr prismatische Krystalle ab.

Sowohl jene zuerst auskrystallisierten Nadeln, als auch diese letzteren Krystalle erwiesen sich bei der näheren Prüfung als bromfreies Coffeïn, dessen Schmelzpunkt bei 230 bis 231 ^{0} C. lag.

Äthylenbromid wirkt demnach auf trockenes Coffeïn nicht ein, selbst wenn dasselbe sechs Stunden lang damit erhitzt und die Temperatur auf 200 ^{0} gesteigert wird; hiermit ist zugleich die höchste zulässige Temperaturgrenze erreicht, indem beim Erhitzen über 200 ^{0} die gebildeten Additionsprodukte wieder in ihre Komponenten zerlegt werden würden.

Coffeïn und Jodäthyl.

Während sich Jodmethyl schon bei ziemlich niedriger Temperatur leicht zu Coffeïn addiert, und man durch Umsetzung des gebildeten Coffeïnmethyljodids mit feuchtem Silberoxyd ohne Schwierigkeiten zur Untersuchung ausreichende Mengen von Coffeïnmethylhydroxyd erhalten kann, werden bei der Behandlung von Coffeïn mit Jodäthyl stets nur sehr kleine Mengen von Coffeïnäthyljodid gebildet.

Zur Darstellung des letzteren erhitzte ich bei 100° getrocknetes Coffeïn mit überschüssigem Jodäthyl sechs Stunden lang auf 130 bis 140° und, als sich diese Temperatur als ungenügend erwiesen, weitere sechs Stunden auf 150°, schliefslich auf 175 bis 180° C. Der Inhalt des Rohres bildete jetzt eine schwach bräunlich gefärbte Masse, welche nach dem Abdestillieren des überschüssigen Jodäthyls mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Das Coffeïnäthyljodid verblieb seiner leichteren Löslichkeit wegen in den Mutterlaugen und schied sich beim Verdunsten derselben in dünnen Nadeln aus; die Menge desselben war indessen so gering, dafs seine Darstellung auf diese Weise nicht thunlich erschien.

Nach Tilden[1]) erhält man ein Äthylcoffeïnperjodid $(C^8H^{10}N^4O^2C^2H^5J).J^2$, wenn man krystallisiertes Coffeïn mit überschüssigem Jodäthyl im geschlossenen Rohr vier Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich die genannte Verbindung in kantharidenglänzenden braunen Blättchen aus, deren Menge sich durch Versetzen der Mutterlauge mit Jod und Jodwasserstoff noch etwas vermehren läfst; dieselben müssen dann nochmals aus Alkohol umkrystallisiert werden.

Der Versuch, zur Darstellung des Äthylcoffeïnhydroxyds genügende Mengen dieses Perjodides zu erhalten, blieb ebenfalls resultatlos. Bei der geringen Ausbeute mufste ich mich darauf beschränken, die erhaltenen Krystalle mit der von Tilden beschriebenen Verbindung zu identifizieren. Zu diesem Zwecke bestimmte ich nach den Angaben jenes Forschers mittels $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung den Gehalt an freiem Jod.

0,3461 der lufttrockenen Krystalle erforderten 11,45 ccm $^1/_{10}$ N. Natriumthiosulfat = 0,1454 J = 42,01 Proz.

	Gefunden:	Berechnet:
J	42,01 Proz.	42,05 Proz.

Es zeigt demnach das Coffeïn in seinem Verhalten gegen Jodmethyl und Jodäthyl einen bemerkenswerten Unterschied; während das erstere, wie die Versuche von Schmidt gezeigt haben, bei 130° leicht und vollständig addiert wird, ist die Menge des gebildeten Additionsproduktes bei der Einwirkung des letzteren unter den verschiedenen Bedingungen stets nur eine sehr geringe.

---

1) Journ. f. prakt. Chemie 96, 371.

Coffeïn und Phenylhydrazin.

Betrachtet man die für das Coffeïn aufgestellten Konstitutionsformeln, von denen ich als die wichtigsten folgende vier anführen will:

Strecker.[1)]

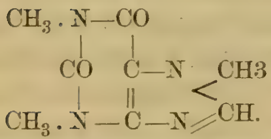
I.

$$\left.\begin{matrix} C^2N^2 \\ CO \\ C^3H^4O \\ 2CH^3 \end{matrix}\right\} N^2$$

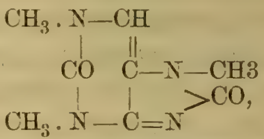
II.

$$\left.\begin{matrix} C^2N^2 \\ CN \\ C^3H^4O \\ 2CH^3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O \end{matrix}$$

III. Medicus.[2)]



IV. Fischer.[3)]



so sieht man leicht, dafs sich die Strecker'schen Formeln durch die ungleiche Anzahl der Carbonylgruppen sowohl unter sich wie von den beiden anderen, von Medicus und Fischer aufgestellten, unterscheiden, welche beide in der Anzahl derselben übereinstimmen und nur durch deren verschiedene Bindungsweise von einander abweichen.

Nun hat Fischer[4)] in dem Phenylhydrazin ein Reagens gefunden, welches nicht nur qualitativ sehr scharf auf Aldehyde und Ketone reagiert, sondern auch eine Bestimmung zuläfst, ob der betreffende Körper eine oder mehrere Aldehyd- resp. Carbonylgruppen enthält, da sich für jede derselben je ein Molekül Phenylhydrazin unter Abspaltung von Wasser addiert.

An der Hand dieser Reaktion war zu vermuten, dafs es sich feststellen liefs, welcher von den obigen Formeln die gröfsere Wahrscheinlichkeit zuzusprechen wäre, wenigstens soweit es sich um die Anzahl der Carbonylgruppen handelt. Der Versuch hat leider diese Vermutung nicht bestätigt, da sich kein Additionsprodukt von Coffeïn mit Phenylhydrazin isolieren liefs.

Bringt man eine konzentrierte wässerige Coffeïnlösung mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin zusammen, so färbt sich die

---

1) Annalen d. Chemie u. Pharm. 118, 176.
2) „ „ „ „ „ 175, 250.
3) „ „ „ „ „ 215, 314.
4) Berichte d. d. chem. Gesellschaft 17, 572.

Mischung schwach gelb, ohne dafs, selbst bei längerem Stehen oder mehrstündigem Erhitzen im Wasserbade, eine Abscheidung von Krystallnadeln oder einer öligen Flüssigkeit stattfindet; ebensowenig erfolgt eine Addition des Phenylhydrazins, wenn man den Versuch unter Zusatz von Alkohol ausführt.

Um mich zu überzeugen, ob das Coffeïn mit dem Phenylhydrazin überhaupt eine Verbindung eingegangen, schüttelte ich die Lösung mit Chloroform aus; letzteres setzte sich mit bräunlicher Farbe von der farblosen wässerigen Schicht ab und hinterliefs beim Verdunsten eine bräunliche, strahlig-krystallinische Masse, die keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte. Das Gewicht derselben kam zwar annähernd dem des angewandten Coffeïns + 1 Molekül Phenylhydrazin gleich, war aber keine Verbindung dieser beiden Körper, sondern nur ein Gemenge von Coffeïn mit essigsaurem Phenylhydrazin, da beide in Chloroform leicht löslich sind. Schon beim Liegen an der Luft, schneller noch im Exsiccator, wurde die Masse heller und verlor an Gewicht. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol resultierten feine weifse Nadeln, welche sowohl dem Schmelzpunkt (230,5° C.), wie der Zusammensetzung nach völlig mit Coffeïn übereinstimmten.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

0,2264 mit Kupferoxyd verbrannt lieferten

0,4076 CO_2 = 49,50 Proz. C

0,1073 H_2O = 5,26 „ H

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{10}N_4O_2$
C 49,50 Proz.	49,48 Proz.
H 5,26 „	5,15 „

Die wässerige Flüssigkeit enthielt nach dem Ausschütteln mit Chloroform nur noch Natriumchlorid und Natriumacetat.

War es nun auch nicht möglich gewesen, auf diese Weise die Anzahl der in dem Coffeïnmoleküle vorhandenen Carbonylgruppen festzustellen, so liefsen sich doch aus dem Ausbleiben der Reaktion mit Hinzuziehung einiger gleich zu erwähnender Versuche Schlüsse auf die Bindungsweise derselben ziehen. Dafs das Coffeïn Carbonylgruppen enthält, ist durch seine sonstigen Umsetzungen sichergestellt und es kann daher dieses von den Ketonen abweichende Verhalten gegen Phenylhydrazin nur dadurch erklärt werden, dafs die Carbonylgruppen nicht, analog den Ketongruppen, an Kohlenstoff, sondern, wie es auch

in den oben angegebenen Konstitutionsformeln zum Ausdruck kommt, an Stickstoff gebunden sind.

Es erübrigte demnach noch, zu beweisen, dafs Körper von sicher bekannter Konstitusion, in denen eine oder mehrere Carbonylgruppen an Stickstoff gebunden sind. unter den beschriebenen Bedingungen mit Phenylhydrazin nicht reagieren. Ich wählte hierzu den Harnstoff und das zum Coffeïn in naher Beziehung stehende Cholestrophan; beide wurden in gleicher Weise wie das Coffeïn behandelt, doch war unter obigen Bedingungen eine Addition des Phenylhydrazins ebensowenig wie dort zu erzielen.[1])

Veranlafst durch die inzwischen erschienene Arbeit von Justi[2]) habe ich auch das Coffeïn mit einem gleichen Molekül Phenylhydrazin längere Zeit im Schwefelsäurebade auf 130 bis 140^0 erhitzt. Eine Entwickelung von Ammoniak habe ich nicht beobachten können. Die zurückbleibende Masse liefs sich schon durch Behandeln mit Äther wieder in Coffeïn und Phenylhydrazin trennen. Ersteres resultierte schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser in vollkommen weifsen Nadeln, welche bei 230^0 C. schmolzen.

Demnach hatte auch hierbei keine Vereinigung des Coffeïns mit dem Phenylhydrazin stattgefunden.

Coffeïn und Chlorjod.

Vor einiger Zeit hat M. Dittmar[3]) die interessante Beobachtung gemacht, dafs eine Anzahl von Alkaloiden, welche sich vom Pyridin resp. Chinolin ableiten, mit Chlorjod in ähnlicher Weise gelbe, krystallinische Niederschläge geben, wie das für das Pyridin und Chinolin[4]) selbst bereits früher von ihm in Gemeinschaft mit Ostermeyer beobachtet worden ist; teilweise gaben auch die in den Alkaloidlösungen hervorgerufenen Niederschläge beim Zusammenbringen mit Ammoniak dieselben grünlich schwarzen Fällungen, wie solche aus den Reaktionsprodukten des Chinolins von Dittmar erhalten worden waren.

---

[1]) In jüngster Zeit gelang es jedoch A. Pinner, durch Erhitzen von 1 Molekül salzsaurem Phenylhydrazin mit ungefähr zwei Molekülen Harnstoff auf 150 bis 160^0 Phenylsemicarbazid: $C^6H^5.NH^5.NH.CO.NH^2$. zu erzeugen. E. S.

[2]) Berichte d. d. chem. Gesellschaft 19, p. 1201.

[3]) Berichte d. d. chem. Gesellschaft 18, p. 1612.

[4]) Mitteil. a. d. chem. Versuchsst. Wiesbaden 1883, p. 84.

Auf Grund dieser Reaktionen stellte nun Dittmar den Satz auf: „Alle Alkaloide, welche auf Chlorjod reagieren und dabei die charakteristischen hellgelben Niederschläge mit der eben erwähnten Ammoniakreaktion geben, enthalten einen oder mehrere Pyridinkerne“.

Genannter Forscher glaubte sich dazu um so mehr berechtigt, als nach seinen Versuchen Coffeïn und Theobromin, welche bekanntlich zur Harnsäurereihe gehören, jene Niederschläge nicht gaben.

Im Widerspruch zu obiger Behauptung steht die später von E. Ostermeyer[1]) gemachte Beobachtung, dafs auch das Coffeïn eine Chlorjodverbindung eingeht. In der citierten Mitteilung gibt derselbe den Schmelzpunkt des salzsauren Salzes sowie einige Reaktionen, namentlich die Ammoniakreaktion, an, nimmt aber von einer eingehenderen Untersuchung dieses Körpers Abstand.

Um zu konstatieren, ob diese Coffeïnverbindung analog den übrigen Chlorjodverbindungen, welche Dittmar dargestellt und analysiert hat, zusammengesetzt ist, und auch die Zersetzung durch Ammoniak in derselben Weise verläuft, wie es dieser Forscher für das Chinolinchlorjod nachgewiesen, habe ich die Versuche Ostermeyer's wieder aufgenommen.

Zunächst habe ich gefunden, dafs eine wässerige Lösung von freiem Coffeïn mit Chlorjod nicht reagiert; auch die fertige Chlorjodsalzsäure (Mischung aus Natriumnitrit, Salzsäure und Jodkalium) reagiert mit wässeriger Coffeïnlösung langsam oder gar nicht, während die Darstellung des salzsauren Coffeïnchlorjods leicht gelingt, wenn man in folgender Weise verfährt:

Man löst das Coffeïn in Salzsäure vom spez. Gewicht 1,124, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, setzt eine möglichst konzentrierte Lösung von Natriumnitrit zu und läfst dann während der Gasentwickelung einige Krystalle von Jodkalium einfallen. Das anfänglich abgeschiedene Jod wird leicht wieder gelöst, und nach kurzer Zeit scheiden sich bräunlichgelbe Nadeln von salzsaurem Coffeïnchlorjod aus; dieselben werden durch kräftiges Absaugen von der Mutterlauge getrennt, aus heifser, 25 proz. Salzsäure umkrystallisiert und über Ätzkalk getrocknet.

Man erhält so goldgelbe Nadeln oder Prismen, welche im trockenen Zustande ziemlich lichtbeständig sind. Den Schmelzpunkt fand ich ab-

[1]) Berichte d. d. chem. Gesellschaft 18, p. 2298.

weichend von der Angabe Ostermeyer's (175⁰) bei 182 bis 183⁰; ich möchte indessen hierauf kein Gewicht legen, da die Zersetzung dieser Verbindung, wie weiter unten gezeigt wird, bereits bei 165⁰ beginnt. Durch die Analyse ergab sich die Zusammensetzung dieses Körpers, völlig analog dem salzsauren Chinolinchlorjod, dessen Formel nach Dittmar $C_9H_7NJCl + HCl$ ist, als:

$$C_8H_{10}N_4O_2JCl + HCl.$$

0,6564 der trockenen Substanz lieferten 0,8682 AgCl + AgJ, davon verloren 0,8574 beim Erhitzen im Chlorstrom 0,1504 an Gewicht, so dafs sich für die Gesamtmenge der Gewichtsverlust auf 0,1523 berechnet. Das entspricht einem Gehalt von

0,3911 AgJ = 0,2113 J = 32,20 Proz. J
0,4771 AgCl = 0,1180 Cl = 17,98 Proz. Cl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{10}N_4O_2JCl + HCl$
Cl	17,98 Proz.	18,06 Proz.
J	32,20 „	32,31 „

Wird das salzsaure Coffeïnchlorjod mit starkem Ammoniak durchfeuchtet und dann mit Chloroform ausgezogen, so geht in das letztere neben Spuren von Jod reines Coffeïn über. Nach dem Verdunsten des Chloroforms und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Wasser resultierten weifse chlor- und jodfreie Nadeln, welche bei 230⁰ schmolzen.

Während also aus dem salzsauren Coffeïnchlorjod durch Ammoniak Coffeïn regeneriert wird, verläuft die Zersetzung des Chinolinchlorjods in der Weise, dafs an Stelle des Chloratoms die Amidogruppe in die Verbindung eintritt.

$$C_9H_7NJCl + 2NH_3 = C_9H_7N . NH_2J + NH_4Cl.$$

Kocht man salzsaures Coffeïnchlorjod so lange mit Wasser, bis nach dem Entweichen der Joddämpfe die Flüssigkeit farblos erscheint, so wird ebenfalls Coffeïn regeneriert, welches durch die vorhandene Salzsäure am Auskrystallisieren verhindert wird; wird die Säure vorsichtig neutralisiert und der erhaltene Krystallbrei nochmals aus wenig heifsem Wasser umkrystallisiert, so scheiden sich lange Nadeln von Coffeïn aus, deren Schmelzpunkt bei 230⁰ C. liegt.

Wesentlich anders verläuft die Zersetzung, wenn das salzsaure Coffeïnchlorjod längere Zeit im Schwefelsäurebad auf 180 bis 190⁰ erhitzt wird. Das Entweichen der Joddämpfe beginnt, wie oben erwähnt, schon bei 165⁰, doch wurde behufs schnellerer Zersetzung die Temperatur dann bis über den Schmelzpunkt der Substanz gesteigert.

Die zurückgebliebene, schwach gelbliche Masse wurde in Chloroform gelöst, dasselbe verdunstet und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Die wässerige Lösung, welche durch zurückgehaltene Spuren von Jod gelb gefärbt erschien, wurde bis zum Verschwinden der Färbung gekocht und nach schwachem Eindampfen erkalten lassen, wobei sich kleine, dicht verfilzte Krystallnädelchen abschieden, die nach dem Absaugen und Trocknen bei 180 bis 181^0 schmolzen. Sowohl die Schwerlöslichkeit (selbst in heifsem Wasser) wie der niedrige Schmelzpunkt deuteten auf Chlorcoffeïn und eine qualitative Prüfung auf Chlor ergab auch ein positives Resultat. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 185^0. Obwohl hiernach die Substanz nicht absolut rein vorlag, so wurde bei der geringen Menge an Material doch vom weiteren Umkrystallisieren abgesehen.

Die Analyse ergab zwar nur annähernde Werte, beweist aber doch sicher, dafs hier Chlorcoffeïn, dem eine kleine Menge Coffeïn beigemengt, gebildet worden war.

0,1926 lieferten beim Verbrennen

$$0{,}3020\ CO_2 = 42{,}76 \text{ Proz. C}$$
$$0{,}0730\ H_2O = 4{,}14 \text{ Proz. H.}$$

0,3902 Substanz lieferten nach Carius

$$0{,}1526\ AgCl = 13{,}008 \text{ Proz. Cl.}$$

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_9ClN_4O_2$
C	42,76 Proz.	42,01 Proz.
H	4,14 „	3,93 „
Cl	13,008 „	15,53 „

Eine analoge Theobrominverbindung darzustellen, ist mir bis jetzt nicht gelungen.

Verhalten des Chlorcoffeïns gegen Jodmethyl und Natrium.

Die Ausführung dieses Versuches geschah in der Hoffnung, dafs sich das Chlorcoffeïn, in dem bekanntlich das Chloratom nur locker gebunden ist, durch gleichzeitige Einwirkung von Jodmethyl und metallischem Natrium in ein Tetramethylxanthin würde überführen lassen, was aber thatsächlich nicht der Fall ist.

Zu diesem Zwecke wurde das Chlorcoffeïn in Chloroform gelöst, die Lösung mit Jodmethyl und überschüssigem Natrium in feinen

Schnitzeln versetzt und anhaltend am Rückflufskühler auf dem Wasserbade erhitzt; die Menge des zugesetzten Natriums war so grofs bemessen, dafs ein Teil desselben blank blieb. Nach etwa vierstündigem Erhitzen wurde die Flüssigkeit von dem geringen Bodensatze abfiltriert und zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wurde zunächst mit kaltem, dann mit erwärmtem Alkohol ausgezogen und der Rest in kochendem Alkohol gelöst; die Lösungen wurden der freien Verdunstung überlassen.

Die so erhaltenen Rückstände bildeten ein Aggregat von feinen Nadeln, welche schon in ihrem Äufseren mehr oder minder dem Chorcoffeïn glichen. Alle drei waren chlorhaltig, und auch ihr Schmelzpunkt, der zwischen 186 bis 190° schwankte, fiel annähernd mit dem des Chlorcoffeïns (188°) zusammen; das Chlorcoffeïn war also durch die Einwirkung dieser Agentien nicht verändert worden.

Über Wrightin und Oxywrightin.

Von Dr. Herm. Warnecke, Apotheker.

J. Stenhouse hat im Jahre 1864 nach einem kurzen Berichte im Pharm. Journal a. Transact. II. Ser., Vol. V, p. 493, aus dem Samen der ostindischen Apocynacee Wrightia antidysenterica R. Br. ein Alkaloid isoliert, welches ebensowenig wie irgend eines seiner Salze krystallisiert erhalten werden konnte.

Nach Mitteilungen von D. Hanbury an J. Stenhouse kommt Wrightia antidysenterica R. Br. (Nerium antidysentericum L.), ein Baum aus der Familie der Apocynaceae, in verschiedenen Teilen Indiens und auf Ceylon vor.

Unter dem Namen Conessi Bark, malayisch Codago-pala, wurde seine Rinde um die Mitte des letzten Jahrhunderts als ein geschätztes Mittel gegen Dysenterie, Diarrhöe und Fieber in Europa eingeführt, geriet jedoch bald in Vergessenheit, während sie sich in Indien, wenigstens bei den eingeborenen Ärzten, noch immer eines guten Rufes erfreute. Ebenso die Samen dieses Baumes, welche auf hindostanisch Inderjow, auf arabisch Lissan al asafeer (Vogelzunge) genannt werden.

Über die Darstellung und Eigenschaften des Alkaloids bemerkt J. Stenhouse: Die zu einem groben Pulver zerstofsenen Samen

wurden im Verdrängungsapparate mit einer beträchtlichen Menge kalten Schwefelkohlenstoffes entfettet, dann mit kochendem Weingeist extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Extraktrückstand mit einer kleinen Menge verdünnter Salzsäure digeriert und filtriert. Die klare Flüssigkeit lieferte auf Zusatz von Ammoniak oder Natriumcarbonat einen reichlichen, flockigen Niederschlag, welcher auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Dieses Präcipitat, von J. Stenhouse „Wrightin" genannt, entwickelte beim Glühen mit Natronkalk alkalische Dämpfe und ein basisches Öl, welches beim Abkühlen zu einem Harz erstarrte. In kochendem Wasser und kochendem Weingeist war dasselbe mäfsig löslich, leicht in Äther und Schwefelkohlenstoff, ebenso in verdünnten Säuren; sein Geschmack, ebenso der seiner Salze, war aufserordentlich anhaltend bitter. Mit starker Salpetersäure digeriert, löste es sich sogleich unter Entwickelung roter Dämpfe und wurde zu Oxalsäure oxydiert ohne Bildung von Pikrinsäure oder einer anderen ähnlichen Säure. Galläpfelabkochung bewirkte in der essigsauren Lösung des Wrightins einen reichlichen, flockigen Niederschlag, der sich in Salzsäure löste. Platinchlorid gab in salzsaurer Lösung einen blafsgelben, amorphen Niederschlag. Goldchlorid einen ähnlichen, Quecksilberchlorid einen weifsen, flockigen Niederschlag.

Im folgenden Jahre (1865) beanspruchte R. Haines, Professor der Materia medica am Grant College in Bombay, l. c. Vol. VI, p. 432, die Priorität der Entdeckung des Alkaloids, welches er früher schon aus der Rinde desselben Baumes dargestellt hatte. Er teilte schon im Oktober 1858 in den Verhandlungen der physikalisch-medizinischen Gesellschaft die Entdeckung eines neuen Alkaloids aus der Indarinde der Bazare (Rinde von Wrightia antidysenterica R. Br.) mit, welches er damals Nereïn nannte, jetzt, um eine Verwechselung mit dem inzwischen in Nerium Oleander L. aufgefundenen Alkaloide zu verhüten, mit dem hindostanischen Namen „Conessin" belegte. Über die Darstellung und Eigenschaften des Conessin berichtet R. Haines: Das grobe Pulver der rötlich-braunen, nach dem Holze zu helleren Rinde von lockerer, schwammiger Textur wurde mit verdünnter Salzsäure (1 + 6) maceriert, nach dem Kolieren mit kaltem Wasser erschöpft. Die Flüssigkeit wurde mit Ammoniak im Überschufs gefällt, der Niederschlag gewaschen, getrocknet und mit Spiritus ausgezogen. Nachdem letzterer abdestilliert, wurde der syrupöse Rückstand mit ammoniakalischem

Bleiacetat vermischt, bei mäfsiger Wärme zur Trockene gebracht und mit Äther erschöpft. Die ätherische Lösung war blafsgelb gefärbt und hinterliefs nach dem Verdunsten des Äthers das Alkaloid als eine zähe, braungelbe, halb durchsichtige, resinöse Masse, die auf keine Weise krystallisiert werden konnte und nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure keinen konstanten Schmelzpunkt zeigte. Das Alkaloid schmeckte stark bitter und scharf, war unlöslich in Wasser, dagegen sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Die salzsaure Lösung gab mit Platinchlorid einen flockigen, gelben Niederschlag, in dem sich nach längerem Stehen dunkel-orangefarbige, runde, halb durchsichtige Körper bildeten, die nach dem Pulvern und Trocknen geglüht als Mittel 24,605 Proz. Platin lieferten. Der Platingehalt des Platindoppelsalzes und die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff im Alkaloide und Platindoppelsalze führten R. Haines zu der vorläufigen Formel $C_{26}H_{21}NO$ oder $C_{25}H_{22}NO$. — Offenbar ist das von R. Haines aus der Rinde von Wrightia antidysenterica R. Br. gewonnene, amorphe Alkaloid Conessin ein weit reineres Präparat als das aus dem Samen desselben Baumes von J. Stenhouse dargestellte Wrightin. Letzteres gehört zu den Resinoiden oder Konzentrationen,[1]) unter welchem Namen rein empirische Präparationen verstanden werden, deren den Alkaloiden zum Teil ähnliche Benennungen unter Umständen wohl zu Mifsverständnissen Veranlassung geben können. So versteht man in Europa unter Evonymin, Gelsemin, Menispermin, Lobelin etc. keineswegs diese alten empirischen Resinoide von sehr ungleicher Zusammensetzung und Reinheit, sondern Alkaloide, Glycoside oder andere bestimmt charakterisierte Substanzen.

Eine gröfsere Menge von Semen Wrightiae antidysentericae, welche ich durch Vermittelung des Herrn Apotheker A. Oberdörffer in Hamburg aus Ostindien über England erhielt, veranlafste mich zu der nachfolgenden chemischen Untersuchung.

Die mir vorliegenden, als Semina Indageer bezeichneten Samen von Wrightia antidysenterica R. Br. sind länglich lanzettlich, 8 bis 16 mm lang, 2 bis 3 mm breit, nach dem dunklen Hilum hin schmäler, nach der abgerundeten und geschopften Spitze zu meifselartig geschärft; der Haarschopf ist jedoch von dem käuflichen überall abgefallen und

[1]) Zur Aufklärung über Konzentrationen oder Resinoide von Prof. J. U. Lloyd, Hoffmann's Ph. Rundschau 1887, 105.

verloren gegangen. Von der Ansatzstelle des letzteren bis zum Hilum zieht sich ein heller gefärbter Streifen (die Raphe) der Mitte einer abgeplatteten Fläche entlang, über die oft die Ränder der gegenüberliegenden, gewölbten Fläche hervorragen; meist sind die Samen etwas gedreht oder nach rückwärts gekrümmt. Die Form der Samen ist höchst charakteristisch, dieselbe ist durch den arabischen Namen „Lissan al asafeer (Vogelzunge)" sehr gut gekennzeichnet. Die Testa ist dünn, lederartig, aufsen graubraun und schülfrig, erinnert daher lebhaft an die Samenhaut der Mandeln. Nach zweistündigem Einweichen in Wasser läfst sich dieselbe leicht von dem geraden Embryo trennen, der mit der 2 bis 3 mm langen Radicula dem Hilum zugekehrt ist (der Same ist aus einem anatropen Ovulum entstanden) und in der herzförmigen Basis der longitudinal und transversal zusammengefalteten Cotyledonen liegt, Endosperm ist nicht vorhanden. Die Testa schmeckt nicht bitter, nur herbe, ihre Zellen enthalten vorzugsweise nur Gerbsäure, die sich an der Schwärzung durch Ferriacetat erkennen läfst. Dagegen schmeckt der Embryo stark bitter, seine Zellen enthalten aufser beträchtlichen Mengen fetten Öls das Alkaloid, welches nicht frei, sondern an eine Eisen grün färbende Gerbsäure gebunden darin vorkommt, wie die Darstellung des Alkaloids lehrt. Der Name „Indageer" ist jedenfalls korrumpiert aus dem hindostanischen Worte Inderjow oder Indurjus, was nach Prof. Sprenger in Bern Gerste des Gottes Indra bedeutet. In der That haben die Samen nach dem Aufweichen eine mehr cylindrische Gestalt und gleichen gequollener Gerste sehr. Nach dieser Beschreibung der Samen dürfte es wohl keinem Zweifel unterliegen, dafs dieselben identisch sind mit den Samen, welche von Gehe eingeführt, von Flückiger pharmakognostisch genauer untersucht sind und von welchen Th. Husemann[1]) alkoholische, wässerige und ätherische Extrakte auf ihre Wirkung an Tieren geprüft hat. Husemann hat kleine Rindenstückchen als Verunreinigung der von ihm benutzten Samen gefunden, dieselben konnte ich nicht beobachten, dagegen fand ich in dem von mir untersuchten Material reichlich flache Bruchstücke des langen Folliculus (Balgkapsel), namentlich die oft 3 cm langen und 2 mm dicken Spitzen desselben. Letztere haben halb

---

[1]) Über Semina Wrightiae antidysentericae, ein neues Narkotikum. — Ein Beitrag zur Pharmakodynamik der Apocyneen. — Schuchardt's Zeitschrift f. prakt. Heilkunde 1865.

cylinderförmige Gestalt, sind nach oben etwas gedreht und umgebogen, nach unten sind die Ränder der geöffneten Bauchnaht eingerollt. Das Pericarpium ist dünn, zähe, aufsen längs gestreift, braun, innen mit einer harten, grauweifsen, glänzenden, mehrreihigen Steinzellenschicht ausgekleidet, sein Geschmack ist nicht bitter, nur etwas herbe.

Darstellung des Wrightins.

Die lufttrockenen, auf einer Mühle zu sehr feinem Pulver zermahlenen Samen wurden durch dreimalige Extraktion mit Äther von dem fetten Öle befreit. Letzteres gab an Wasser und salzsäurehaltiges Wasser beim Schütteln nur Spuren eines durch die gebräuchlichen Gruppen-Reagentien fällbaren Körpers ab, so dafs dasselbe keine weitere Berücksichtigung verdiente. Das entfettete Pulver wurde nach dem Abdunsten des Äthers mit Alkohol und Weinsäure längere Zeit bei 60° C. digeriert, der grün gefärbte Auszug durch Destillation von Alkohol befreit, vollständig in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter Zusatz von Wasser. Die von einer harzigen Masse abfiltrierte, braune, wässerige Flüssigkeit wurde durch Ammoniak in grofsem Überschufs gefällt, der reichliche, graubraune, klumpige Niederschlag „das Wrightin von J. Stenhouse“, welcher mit Wasser nicht ausgewaschen werden konnte, zwischen Leinen und Fliefspapier abgeprefst und noch feucht mit absolutem Alkohol maceriert, in dem er nur zum kleineren Teile löslich war, indem viel indifferente organische und unorganische Stoffe als Rückstand blieben. Die abfiltrierte Flüssigkeit liefs auf Zusatz von Wasser bis zur schwachen Opalescenz eine braune, halbflüssige Masse ausfallen, auf weiteren Wasserzusatz nur geringe Mengen dunkel gefärbter, nadelförmiger Krystalle, die durch fünfmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser nur unwesentlich entfärbt wurden. Durch Behandlung mit Canadol (Spkt. 37 bis 50° C.) oder Petroleumäther (Spkt. 50 bis 60° C.) gelang es, den Körper völlig farblos in Lösung zu bringen, die färbenden Verunreinigungen blieben völlig ungelöst; in Äther, Benzol und Chloroform gehen letztere jedoch reichlich über. — Eine weit gröfsere Ausbeute lieferte der salzsaure alkoholische Auszug, der nach Verjagung des Alkohols und Digestion des Rückstandes mit Wasser durch Ammoniak neutralisiert wurde, worauf eine braune, harzige Masse ausfiel. Die abgegossene Flüssigkeit wurde mit konzentrierter Alaunlösung versetzt, alsdann heifs mit konz. Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, zwischen Fliefspapier

abgeprefst und über Schwefelsäure getrocknet. Das trockene, thonerdereiche Pulver wurde mit Canadol ausgeschüttelt, welches nach freiwilligem Verdunsten in einer flachen Schale eine gelbliche, stark alkalisch reagierende, krystallinische Masse hinterliefs. Dieselbe wurde in Alkohol kalt gelöst und die Lösung mit kaltem Wasser bis zur starken Opalescenz versetzt. Fast sogleich bildeten sich farblose, seidenglänzende, um ein Centrum gelagerte Krystallnadeln in immer neuen Gruppen, so dafs innerhalb 10 Minuten die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei gestand. Die Krystalle wurden durch Absaugen mittelst der Wasserstrahlpumpe von der Mutterlauge getrennt und mit einem Gemisch aus 3 Th. Alkohol und 2 Th. Wasser tüchtig gewaschen, dann aus Alkohol auf Wasserzusatz verschiedene Male umkrystallisiert und über Schwefelsäure getrocknet. Aus der Mutterlauge erhielt ich auf weiteren Wasserzusatz noch mehrere Krystallisationsprodukte, die von dem ersten durch niedrigeren Schmelzpunkt, niedrigeren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt und höheren Stickstoffgehalt abwichen, auch unter sich keine konstante Zusammensetzung zeigten, so dafs die Vermutung verschiedener, vielleicht homologer, Alkaloide in dem Semen Indageer sehr nahe liegt. Eine völlige Trennung derselben war mir vor der Hand aus Mangel an Material nicht möglich. — Nach den gemachten Erfahrungen gelingt die Darstellung des Wrightins am schnellsten und sichersten, wenn man nach dem Neutralisieren des wässerigen Auszuges, den man aus dem salzsauren, alkoholischen Extrakte durch Digestion mit Wasser gewinnt, die klare, braune Flüssigkeit mit konz. Ammoniak in grofsem Überschufs fällt, den Niederschlag nach 12 Stunden auf Leinen sammelt, mit Wasser abspült, zwischen Fliefspapier gehörig abprefst, im Mörser mit weifsem Sand verreibt und das noch feuchte Pulver mit Canadol oder Petroleumäther erschöpft. Die fast farblose Lösung des Alkaloids wird zur völligen Entwässerung mit trockener Pottasche geschüttelt, filtriert, abdunsten gelassen, der krystallinische, gelbliche Rückstand wie oben umkrystallisiert. Dieser Methode gebührt entschieden der Vorzug vor der sehr lästigen und zeitraubenden Operation, die essigsaure Lösung des durch Ammoniak entstandenen Niederschlages mit Bleiacetat zu fällen und das Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff zu entbleien. Nachdem dieser Reinigungsmodus sechsmal wiederholt war, gelang es allerdings die Flüssigkeit farblos zu erhalten; der nun durch Ammoniak bewirkte Niederschlag zeigte sich jedoch immer noch gelb gefärbt, besonders die alkoholische Lösung des-

selben, aus der auf Wasserzusatz das Alkaloid krystallisiert erhalten werden konnte.

Zur quantitativen Bestimmung der in Petroleumäther löslichen Alkaloide wurde das lufttrockene Pulver der Samen im Soxhlet'schen Äther-Extraktionsapparate mittelst Äther entfettet, dann mit salzsaurem Alkohol erschöpft. Der Ätherrückstand, ein durch Chlorophyll grün gefärbtes, dickflüssiges, fettes Öl, betrug 25 Proz. Aus dem salzsauren alkoholischen Extrakte konnten nach meiner oben geschilderten Darstellungsmethode 0,6 Proz. in Petroleumäther löslicher Alkaloide gewonnen werden. Der Aschengehalt betrug 4,77 Proz.

I. Wrightin,

$C_{24}H_{40}N_2 = 355,30.$[1])

Das reine Alkaloid Wrightin, welchen älteren Namen wir dem später von Haines gewählten Namen Conessin vorziehen, bildet eine voluminöse Masse von zarten, farblosen, seideglänzenden Krystallnadeln stark alkalischer Reaktion, welche intensiv bitter schmecken, wasserfrei krystallisieren, bei längerem Erwärmen auf 60 bis 70° C. sich gelb färben und bei 122° C. (uncor.) schmelzen. In einer Retorte vorsichtig erhitzt, sublimiert es zum Teil unzersetzt. In Wasser ist es schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol, Äther, Chloroform, Petroleumäther, Benzol, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff. Ammoniak und Natriumcarbonat fällen dasselbe aus seinen Salzlösungen nur bei Anwendung eines grofsen Überschusses als flockige, zähe Masse.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Alkaloides ergab:

1. für 0,2997 g Substanz	CO_2	0,8851 g	entspr.	C	80,54	Proz.
	H_2O	0,3091 g	„	H	11,46	„
2. für 0,2417 g „	CO_2	0,7152 g	„	C	80,70	„
	H_2O	0,2480 g	„	H	11,40	„
3. für 0,4086 g „	N	28,5 ccm	„	N	8,09	„

bei 12° C. und 743 mm B.

Berechnet für $C_{24}H_{40}N_2$			Gefunden: I.	II.
C_{24} =	287,28 =	80,856 Proz.	80,54 Proz.	80,70 Proz.
H_{40} =	40,00 =	11,258 „	11,46 „	11,40 „
N_2 =	28,02 =	7,886 „	8,09 „	—
	355,30	100,000	100,09	

[1]) Über die Formel siehe Anmerkung auf folgender Seite.

In allen Fällen wurde die Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt. mit der Vorsicht, dafs auf das zusammengerollte Kupferdrahtnetz stets eine 10 cm lange Kupferoxydschicht folgte, die in schwachem Glühen erhalten wurde, um etwa durch metallisches Kupfer zu Kohlenoxyd reduziertes Kohlendioxyd wieder in letzteres überzuführen, was vielfach behauptet ist und auch von mir durch folgenden Versuch bestätigt wurde: Nachdem aus einer mit metallischem Kupfer in Form von 6 Kupferdrahtnetzrollen beschickten Verbrennungsröhre, welche mit dem Schiff'schen Azotometer und einem Kohlensäure-Apparat verbunden, die Luft durch Kohlensäure völlig verdrängt war, wurde das Kupfer zum Glühen erhitzt und ein langsamer Kohlensäurestrom hindurchgeleitet. Schon nach einer halben Stunde konnten mehrere Kubikcentimeter eines durch Kalilauge nicht absorbierten Gases gewonnen werden, welches, im Reagenzrohre über Wasser aufgefangen, an der Luft angezündet, mit schwach leuchtender Flamme verbrannte und sich als Kohlenoxyd erwies.

Anmerkung. Ich nehme einstweilen für das Wrigthin die Formel $C_{24}H_{40}N_2$ als die den Analysen am besten entsprechende an, obgleich mir bei einem so niedrigen Schmelzpunkte (122° C.) eine Formel mit 12 Atomen Kohlenstoff wahrscheinlicher erscheinen würde. Die halbierte Formel $C_{12}H_{20}N$. welche freilich mit den Analysen recht genau stimmt, kann man nicht als richtig annehmen, weil die Summe der Wasserstoff- und Stickstoffatome eine ungerade Zahl ist, also mit einem allgemein angenommenen Gesetz, dem Gesetz der paren Atomzahlen, kollidiert, und die Zahlen der Formeln $C_{12}H_{19}N$ und $C_{12}H_{21}N$ weichen von den in meinen Analysen gefundenen mehr als erlaubt ab. Folglich bleibt einstweilen nichts übrig, als entweder die obige Formel zuzulassen oder in der von mir untersuchten Substanz ein Gemisch zweier, in der Zusammensetzung etwas verschiedener Alkaloide, etwa $C_{12}H_{19}N$ und $C_{12}H_{21}N$. anzunehmen, eine Annahme, welche angesichts des gleichzeitigen Vorkommens zahlreicher Alkaloide in anderen Drogen, wie Cortex Chinae, Cortex Quebracho blanco und Opium, nichts Auffallendes hat.

Gemenge gleicher Moleküle $C_{12}H_{19}N$ und $C_{12}H_{21}N$ bieten natürlich dieselbe Zusammensetzung wie $C_{12}H_{20}N$ und auch Gemenge von 2 bis 4 Molekülen $C_{12}H_{19}N$ auf 1 Molekül $C_{12}H_{21}N$ bieten Zahlen, welche mit den von mir analytisch gefundenen Prozenten gut vereinbar sind.

Berechnet für		C	H	N	
$\left.\begin{matrix} 2C_{12}H_{19}N \\ 1C_{12}H_{21}N \end{matrix}\right\}$	$= C_{36}H_{59}N_3$ . . .	81,05	11,07	7,81	Proz.
$\left.\begin{matrix} 4C_{12}H_{19}N \\ 1C_{12}H_{21}N \end{matrix}\right\}$	$= C_{60}H_{97}N_5$ . . .	81,17	10,94	7,89	„
Gefunden		80,62	11,43	8,09	„
Berechnet nach $C_{12}H_{20}N$ . . .		80,86	11,26	7,89	„

Versuche, die vielleicht vorhandenen beiden Alkaloide von jedenfalls sehr ähnlichen Eigenschaften zu trennen, etwa durch wiederholte Krystallisationen, durch fraktionierte Fällungen mit Platinchlorid etc., habe ich nicht unternommen, da diese Operationen wegen der kleinen mir zu Gebote stehenden Mengen nur geringe Aussicht auf Erfolg boten.

Mit Säuren bildet das Wrightin Salze, welche, wie das salzsaure, salpetersaure und oxalsaure, gut krystallisieren; essigsaures und schwefelsaures Salz sind an der Luft sehr zerfliefslich und konnten nur über Schwefelsäure krystallisiert erhalten werden. Durch gutes Krystallisationsvermögen zeichnet sich auch das Platindoppelsalz aus.

Wrightin-Platindoppelsalz,

$C_{24}H_{40}N_2(HCl)_2 . PtCl_4 = 763,82.$

Löst man Wrightin in überschüssiger, starker Salzsäure und setzt reichlich Platinchlorid unter sanftem Umschwenken hinzu, so entsteht sogleich kein Niederschlag. Reibt man die Wandungen des Gefäfses mit einem Glafsstabe, so fällt sofort ein orangegelbes, schweres Krystallmehl aus. Läfst man dagegen die Flüssigkeit ruhig stehen, so krystallisieren innerhalb 12 Stunden grofse, orangerote Krystalle heraus, die sich um ein Centrum zu grofsen Gruppen vereinigen. Beide Produkte zeigten sich nach dem Auswaschen mit Wasser, Trocknen an der Luft und Erhitzen auf 100 bis 120° C. krystallwasserfrei. Im Porzellantiegel geglüht betrug der Platingehalt konstant 25,45 Proz.

Berechnet für $C_{24}H_{40}N_2(HCl)_2 . PtCl_4$		Gefunden:
$C_{24}H_{42}N_2Cl_6 = 569,52 =$	74,56 Proz.	—
$Pt = 194,30 =$	25,44 „	25,45 Proz.
763,82	100,00	

In meiner ersten kurzen Mitteilung über das Alkaloid Wrightin[1]) findet sich der Platingehalt auf 26,42 Proz. normiert, ebenso weicht der Stickstoffgehalt (8,47 und 8,49 Proz.) um ca. 0,4 Proz. vom jetzigen ab, der Kohlenwasserstoffgehalt ist derselbe. Diesen Analysen entsprach die einfachste Formel $C_{11}H_{18}N$. Höchst wahrscheinlich lagen mir für die Darstellung des Platindoppelsalzes und für die Stickstoffbestimmung 2. oder 3. Krystallisationsprodukte oder Gemische vor, die ich damals für identisch mit dem ersten hielt, deren abweichendes Verhalten hinsichtlich des Schmelzpunktes und der elementaren Zusammensetzung jedoch erst später erkannte. Ich habe diese Produkte zur Kontrolle wiederholt mit Bleichromat statt mit Kupferoxyd verbrannt, jedoch auch hier einen stets niedrigeren Kohlenwasserstoffgehalt konstatieren können, als dem Alkaloide Wrightin (SP. 122° C.) zukommt.

Das Alkaloid Wrightin wurde noch durch folgende Salze charakterisiert:

Salzsaures Wrightin,

$$C_{24}H_{40}N_2(HCl)_2 = 428,04,$$

entsteht als weifser, flockiger Niederschlag aus mikroskopisch kleinen Krystallnadeln auf Zusatz von verdünnter Salzsäure (1 Th. 25proz. wässeriger Salzsäure + 4 Th. absoluten Alkohols) zu einer Lösung von 1 Th. Wrightin in 40 Th. Äther und 10 Th. Alkohol.

Dasselbe ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und läfst sich ohne Zersetzung längere Zeit bei 100° C. erwärmen.

Salzsäure-Bestimmung:

0,4013 g Substanz lieferten 0,2676 g Silberchlorid, entsprechend 0,068046 g Salzsäure = 16,956 Proz.

Berechnet:	Gefunden:
16,994 Proz.	16,956 Proz.

Salpetersaures Wrightin,

$$C_{24}H_{40}N_2(HNO_3)_2 = 481,08,$$

ein aus mikroskopisch kleinen Krystallen bestehendes Pulver, wird auf dieselbe Weise wie das salzsaure Salz auf Zusatz von mit Alkohol ver-

---

[1]) Berichte d. d. chem. Gesellschaft, Berlin 1886, Heft 1.

dünnter Salpetersäure zu der äther-alkoholischen Lösung des Wrightins erhalten.

Oxalsaures Wrightin,

$$C_{24}H_{40}N_2 . C_2H_2O_4 = 445,08.$$

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Wrightins mit alkoholischer Oxalsäurelösung im Überschufs, so bildet sich sofort ein weifser, schwerer Niederschlag, unter dem Mikroskop aus Krystalldrusen bestehend. Setzt man dagegen langsam Oxalsäurelösung hinzu, so fallen nach und nach mikroskopisch kleine, flache, wohlausgebildete Einzelkrystalle aus.

Oxalsäure-Bestimmung:

Die Oxalsäure wurde aus essigsaurer Lösung durch Calciumchlorid als Calciumoxalat gefällt, letzteres in Calciumsulfat übergeführt und als solches mäfsig geglüht und gewogen.

0,4045 g oxalsaures Wrightin lieferten 0,1228 g Calciumsulfat, entspr. 0,081233 g Oxalsäure = 20,08 Proz.

Berechnet:	Gefunden:
20,17 Proz.	20,08 Proz.

Die Analysen beweisen also die für das Alkaloid aufgestellte Formel. Dasselbe ist identisch mit dem von Dr. Faust aus der Rinde der westafrikanischen Apocynacee Holarrhena Africana D. C. dargestellten Alkaloide Conessin.

Die Rinde dieses Baumes, den die Eingeborenen auf der Gold- und Sklavenküste Gbomi oder Kpomi nennen, war den dort aus Europa eingewanderten Missionaren, nicht minder den Negern, ein unschätzbares Mittel gegen Dysenterie, so dafs sich die Norddeutsche Missionsgesellschaft eine gröfsere Quantität derselben nach Europa kommen liefs, um eine nähere Untersuchung zu veranlassen.

Die Rinde wurde durch Herrn Prof. theol. Zahn den Herren Faust und Jordan in Göttingen übergeben und es gelang Dr. Faust, wie ich bereits erwähnt, ein Alkaloid zu gewinnen, welches im hiesigen pharmakologischen Institute[1]) auf seine physiologische Wirkung geprüft wurde. Da dieselbe bald grofse Übereinstimmung mit derjenigen des von R. Haines aus Cortex Wrightiae antidysen-

---

[1]) Über die physiologische Wirkung des Conessin. Von A. Keidel. Göttingen 1878.

tericae R. Br. gewonnenen Conessin zeigte und die gemeinsame Anwendung beider Mutterdrogen in ihrem Vaterlande gegen Dysenterie die Vermutung nahelegte, dafs es sich hier um dieselbe Pflanzenart handelte, stellte Dr. N. Wulfsberg[1]) im pharmakologischen Institut umfassende botanische Untersuchungen und Vergleichungen mit dem damals zugänglichen Material und später bezogenen, vollständigeren Proben von den verschiedenen Teilen der Pflanze an. N. Wulfsberg konnte mit vollkommener Bestimmtheit Holarrhena Africana D. C. als Stammpflanze der Droge angeben und botanisch vollkommen von der Wrightia antidysenterica R. Br. trennen.

K. Polstorff und P. Schirmer[2]) haben dieses Conessin chemisch genauer studiert, für dasselbe die Formel $C_{12}H_{20}N$ festgestellt, dasselbe als tertiäre Base erkannt und durch verschiedene Salze und Doppelsalze charakterisiert.

Untersuchungen, die ich mit dem mir von Herrn Dr. Faust zur Verfügung gestellten und selbst aus der Rinde von Holarrhena Africana D. C. gewonnenen Alkaloide vorgenommen habe, bestätigten die Identität des letzteren mit dem von mir aus dem Samen von Wrightia antidysenterica R. Br. isolierten Wrightin.

Die Darstellung des Alkaloids aus der Rinde ist eine ungleich einfachere als aus dem Samen. Der durch Digestion bei 60 bis 70° C. erhaltene, salzsaure, wässerige Auszug wird mit Ammoniak schwach alkalisiert, der aus indifferenten Stoffen bestehende, reichliche Niederschlag durch Filtration entfernt und das klare, braune Filtrat kalt mit reichlich zugesetztem, konzentriertem Ammoniak gefällt. Dem auf Leinen gesammelten, mit Wasser abgewaschenen und zwischen Fliefspapier abgeprefsten Niederschlage können nach Verreiben mit weifsem Sande die Alkaloide mittelst Canadol oder Petroleumäther fast farblos entzogen werden.

Verhalten des Wrightins zu Gruppenreagentien.

Folgende Gruppen-Reagentien bewirken in stark salzsaurer Lösung des Wrightins Niederschläge:

Phosphormolybdänsäure: gelb, flockig,

Phosphorwolframsäure: weifs, flockig,

---

[1]) Holarrhena Africana D. C., eine tropische Apocynacee. Göttingen 1880.

[2]) Berichte d. d. chem. Gesellschaft, Berlin 1886, Heft 1.

Kaliumquecksilberjodid: gelblich, flockig,
Kaliumwismutjodid: rotbraun, flockig,
Kaliumcadmiumjodid: gelblich, flockig,
Jodjodkalium: rotbraun, flockig,
Quecksilberchlorid: weifs, flockig,
Goldchlorid: gelb, flockig,
Pikrinsäure: gelb, flockig, nach längerem Stehen krystallinisch,
Kaliumpyrochromat: gelb, flockig, in Essigsäure löslich,
Ferrocyankalium: grünlich, flockig, im Überschusse des Reagens und in Essigsäure löslich,
Gerbsäure fällt in salzsaurer Lösung das Alkaloid nicht, in essigsaurer hingegen als schmutzig weifsen, flockigen Niederschlag.

Aus dem Verhalten des Wrightins zu Gerbsäure in essigsaurer und salzsaurer Lösung erklärt sich die Tatsache, dafs durch Ausziehen der Samen mit reinem Äther und reinem Alkohol, selbst bei Gegenwart einer organischen Säure (Weinsäure), kaum nennenswerte Quantitäten Alkaloid gewonnen werden konnten. Beim Extrahieren mit Alkohol und Salzsäure wurde eine weitaus gröfsere Ausbeute erzielt, daher diese Erfahrungen zu der Annahme berechtigen, dass in den Zellen des Embryos das Alkaloid an Gerbsäure gebunden vorkommt, die, wie oben erwähnt, als Eisen grün färbende durch Ferriacetat erkannt werden konnte.

Identitätsreaktionen des Wrightins.

1. Die farblose Lösung des Wrightins in 8 Tropfen konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von einem Tropfen konz. Salpetersäure sogleich intensiv goldgelb, schliefslich etwas dunkler; setzt man nur eine Spur Salpetersäure hinzu, so wird die goldgelbe Färbung bald schmutzig gelb, schliefslich vom Rande her allmählich durchweg smaragdgrün. Die Grenze für diese Reaktion ist $^1/_{10}$ mg, die Gelbfärbung ist noch bei $^1/_{1000}$ mg deutlich zu erkennen.

2. Erwärmt man die Lösung des Wrightins in 8 Tropfen konz. Schwefelsäure auf 90 bis 100° C., so färbt sich die Flüssigkeit goldgelb, bräunlich, dann gesättigt grün, nach dem Abkühlen auf Zusatz von 4 bis 5 Tropfen Wasser rein kornblumenblau; dieser Farbenumschlag tritt auch bei weiterem Erwärmen ein. Die Grenze dieser Reaktion ist $^1/_2$ mg, die Gelbfärbung ist bei $^1/_{1000}$ mg noch deutlich wahrzunehmen.

Die Lösung von Wrightin in 2 Tropfen konz. Schwefelsäure zeigt beim Erwärmen diese Reaktion nicht, die anfangs goldgelbe Färbung wird bräunlich, dann violett.

Beide für das Wrightin höchst charakteristischen Reaktionen wurden im Uhrgläschen mit untergelegtem weifsen Papier ausgeführt, das Erwärmen geschah auf einem Trockenschranke.

3. Die Anreibung von Wrightin mit 2 Tropfen der früher offizinellen Natriumhypochloritlösung wird auf Zusatz von 8 Tropfen konz. Schwefelsäure nach dem Umrühren momentan gelb, dann dauernd moosgrün.

4. Die Lösung von Wrightin in 8 Tropfen konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz einer Spur Kaliumchlorat dauernd orangegelb, die Färbung nimmt allmählich an Intensität zu.

5. Läfst man die alkoholische Lösung von Wrightin in einer Porzellanschale abdunsten, übergiefst den Rückstand mit 2 bis 3 ccm Wasser und fügt konz. Schwefelsäure in schlankem Strahle hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit vom Grunde auf goldgelb, vom Rande her innerhalb 12 Stunden durchweg indigoblau. Im Reagenzrohre ist die Flüssigkeit bei auffallendem Lichte braun.

6. Wrightin reduziert in schwefelsaurer Lösung langsam Jodsäure zu Jod.

(Schlufs folgt.)

Die Zersetzung von gelösten Jodverbindungen.

Von G. Vulpius.

Welche mächtigen chemischen Wirkungen das Licht auszuüben vermag, ist sattsam bekannt. Beruhen doch hierauf ganze Gewerbe und Künste, wie Bleichereien und Lichtdruck. Trotzdem wird aber wohl in einzelnen Fällen dem Lichte eine chemische Wirkung zugeschrieben, für welche es billigerweise nur zu einem Teile verantwortlich gemacht werden dürfte. Derartiges scheint zuzutreffen bezüglich der schon so oft gemeldeten Beobachtung, dafs Jodverbindungen in Lösungen sich unter Lichteinflufs rasch zersetzen. Kein Zweifel, dafs solche Zersetzungen eintreten, dafs sie gerade unter Lichteinflufs rascher eintreten als sonst. Allein der chemische Charakter und ganz besonders die Reinheit des benutzten Lösungsmittels spielen dabei eine grofse Rolle.

Schon recht deutlich tritt dieses hervor bei Lösungen von Jodoform in Äther, deren Lichtempfindlichkeit ja bekannt ist. Zur Herstellung solcher zehnprozentiger ätherischer Jodoformlösungen wurden vergleichshalber vier verschiedene Äthersorten benutzt, welche sämtlich den Ansprüchen der deutschen Pharmakopöe an Reinheit genügten. Eine derselben war ein Äther von 0,722 spez. Gewicht, die andere ein hieraus durch Behandlung mit Kalihydrat und Rektifikation selbst gereinigter Äther von gleichem Gewichte, während die dritte ein auf besonderen Wunsch von einer großen deutschen chemischen Fabrik gereinigter, die vierte endlich ein vom Auslande bezogener, noch etwas leichterer Äther war.

Die drei letztgenannten Äthersorten waren gegen Phenolphtaleïn, Lackmus, Kalihydrat und bei mehrstündiger Einwirkung auch gegen eine 10proz. wässerige Jodkaliumlösung indifferent. Sie entsprachen also vollständig den von mir in der Sektion Pharmacie der vorjährigen Naturforscherversammlung in Wiesbaden als wünschenswert bezeichneten erhöhten Anforderungen.[1]) Dessenungeachtet zeigte sich noch ein namhafter Unterschied in der Lichtempfindlichkeit, sowie überhaupt in der Zersetzungsdisposition der damit hergestellten Jodoformlösungen.

Von jeder einzelnen Lösung wurde die eine Hälfte in engen hohen Cylindergläsern, ganz nahe dem Fenster stehend, der vollen Einwirkung des Tageslichts preisgegeben, die andere im Dunkeln kaum vollständig davor geschützt.

Letztere Lösungen behielten zwar ihre licht schwefelgelbliche Farbe weitaus länger als die anderen, allein es zeigte sich doch ein gewaltiger Unterschied zwischen ihnen selbst. Während die mit der reinsten und, wie gleich hier bemerkt werden soll, das Dreifache kostenden Äthersorte bereitete Jodoformlösung erst vom dritten Tage an eine kaum bemerkbare stärkere Färbung zeigte, welche sich nach 40 Tagen nur bis zu einem ausgesprochenen Olivenölton gesteigert hatte, war bei der an Reinheit nächststehenden Äthersorte schon am zweiten Tage eine Erhöhung der Farbe wahrzunehmen, die Ölfarbe schon am vierten Tage und nach 40 Tagen ein ausgesprochenes sattes Bernsteingelb erreicht. Nur wenig anders verhielt sich die an dritter Stelle kommende Äthersorte, während die mit nicht weiter gereinigtem, aber, wie schon bemerkt, gleichfalls pharmakopöegerechtem Äther hergestellte Jodoformlösung

[1]) Siehe Pharm. Centralh. 1887, p. 489.

ungeachtet vollständigen Lichtabschlusses schon nach einer Stunde rotgelb erschien und schrittweise rotbraun wurde, so dafs sich vom vierten Tage an kein Unterschied zwischen dieser und einer mit gleichem Äther bereiteten, aber belichteten Probe erkennen liefs. Gerade diese letztere Beobachtung zeigt deutlich die Gefahr und naheliegende Versuchung, eine in sonstigen Ursachen zu suchende Zersetzung des gelösten Jodoforms oder anderer Jodverbindungen ausschliefslich auf Rechnung der Lichteinwirkungen zu setzen.

Wie verhielten sich nun die nämlichen Jodoformlösungen unter dem Einflusse vollen Tageslichtes? Diejenige Äthersorte, welche im Dunkeln die ungünstigsten Resultate ergeben hatte, zeigte auch hier vor allen übrigen einen bedeutenden Vorsprung in der Geschwindigkeit der Jodabspaltung. Bereits nach einer Stunde zeigte sich die Jodoformlösung satt rotbraun gefärbt, und es war schon hiermit das Färbungs- und Zersetzungsmaximum erreicht, denn während der ganzen, sich über 40 Tage erstreckenden Beobachtungszeit konnte kein erhebliches Nachdunkeln mehr festgestellt werden. Die gleiche Färbung nahm die mit dem nächststehenden Äther bereitete Lösung erst nach vier Tagen, die nachfolgende nach fünf Tagen an. Dagegen gelangte die mit der reinsten Äthersorte hergestellte Jodoformlösung selbst in 40 Tagen nicht zu einem solchen dunkeln Farbenton, sondern es blieb bei einem satten Bernsteingelb oder hellen Gelbrot, wie es mäfsig verdünnte Tropäolinlösungen zeigen, obgleich das Versuchsglas nur halb gefüllt war und hellstes Tageslicht einwirkte.

Sowohl im Dunkeln wie im Lichte hatten also die einzelnen Äthersorten unter genau gleichen Versuchsbedingungen erheblich verschiedene Mengen von Jod abgespalten, und wenn diese Mengen auch in gleichen Zeiträumen durchweg gröfser waren bei Lichtzutritt als bei Lichtabschlufs, so scheint doch aus den mitgeteilten Beobachtungen deutlich hervorzugehen, dafs es hauptsächlich fremde Beimengungen im Äther sind, welche jene Zersetzung hervorrufen, und zwar allerdings rascher und ausgiebiger unter Einwirkung des Lichtes. Die Frage, ob ein absolut reiner Äther unter keinen Umständen Jodoform zersetze, ist freilich damit noch nicht entschieden, dürfte aber vielleicht auf Grund des zu beschreibenden weiteren Versuches zu verneinen sein.

Eine Lösung von 0,2 g Jodkalium in 1 g Wasser wurde mit 2,5 g Äther der oben bezeichneten vier verschiedenen Sorten in halbgefüllten Versuchsgläsern, deren Stöpsel zur Ermöglichung des Luftzutritts öfters

gelüftet wurden, einen Monat hindurch unter häufigem Umschütteln dem vollen Tageslichte ausgesetzt. Bei einer der Proben trat schon in der ersten Minute lebhafte Gelbfärbung ein, bei zwei anderen trat vom dritten Tage an wahrnehmbare und während der ganzen Versuchsdauer sich allmählich bis zum lichten Weingelb steigernde Färbung auf, wogegen bei Verwendung jener reinsten Äthersorte, welche auch mit Jodoform das günstigste Ergebnis geliefert hatte, selbst die einen Monat dauernde ausgiebige Belichtung nicht die allergeringste Färbung hervorzurufen im Stande war.

Wenn somit dieser Äther sich einerseits dem Jodkalium gegenüber gänzlich indifferent zeigte und andererseits aus Jodoform eine wenn auch verhältnismäfsig geringe Menge Jod abspaltete, so wird man wohl berechtigt sein, letztere Wirkung dem reinen Äther selbst oder doch einem solchen zuzuschreiben, welcher nur noch derartige Stoffe nebenbei enthält, welche nach den bisher bekannten Methoden von demselben nicht dauernd zu trennen sind.

Bleibt damit die Frage des Gehaltes von Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd im Äther auch fernerhin aufgerollt, so erhellt doch andererseits aus den hier mitgeteilten Erfahrungen, dafs bei der Zersetzung von ätherischen Jodoformlösungen der Reinheitsgrad des Äthers eine gröfsere Rolle spielt, als man wohl bisher anzunehmen geneigt war, und dafs ein Druck seitens der Apotheker gegenüber den Ätherfabrikanten im Sinne einer bedeutenden Erhöhung der Reinheitsansprüche an dieses Präparat durchaus am Platze zu sein scheint. Äthernarkosen werden heute wieder verhältnismäfsig häufiger ausgeführt als früher, und damit wächst das Interesse an einem möglichst reinen Äther ungemein. Wir werden einen Äther verlangen müssen, der doch m i n d e s t e n s den Anforderungen entspricht, welche die englische Pharmakopöe an ihren Aether purus stellt. Ein solcher Äther wird auch heute schon von deutschen Fabriken auf Verlangen geliefert, und zwar zu einem sehr mäfsigen Preise, während allerdings für jenen oben erwähnten reinsten und vorläufig noch, wie es scheint, als Spezialität hergestellten Äther, welcher mit starker Jodkaliumlösung unbegrenzte Zeit farblos bleibt, unverhältnismäfsig viel bezahlt werden mufs. Derselbe ist übrigens keineswegs aus Jodäthyl und Natriumalkoholat, sondern aus sogenanntem methylierten, d. h. mit Methylalkohol denaturiertem Weingeist bereitet, was besondere Erwähnung verdient, weil nach den Angaben von D u n s t a n und D y m o n d ein nach ersterem Verfahren hergestellter

Äther auf Jodkalium nicht einwirken soll, während ein aus methyliertem Weingeist gewonnener Äther gerade am kräftigsten auf Jodkalium reagiere. Freilich ist damit nicht ausgeschlossen, dafs aus dem mit Holzgeist denaturierten Spiritus zuerst Jodäthyl und Natriumalkoholat fabriziert würden, allein wahrscheinlich ist dieses nicht, denn dann müfste der Verkaufswert des Produktes noch viel höher stehen. Weit eher ist anzunehmen, dafs der gewöhnliche Äther einem besonderen, eben noch nicht allgemein bekannten Reinigungsverfahren unterworfen wird.

Zum Schlusse möge noch der Mengen des Jodes gedacht sein, welche aus den eingangs erwähnten 10proz. ätherischen Jodoformlösungen abgespalten werden. Dieselben wurden mit Thiosulfat bestimmt und schwankten in den unbelichteten Lösungen zwischen 1 und 3,3 Proz., in den belichteten zwischen 4 und 7 Proz. des gesamten, in Gestalt von Jodoform anwesenden Jods, während bei Verwendung von Jodkalium und einfach gereinigtem Äther die Zersetzung sich in Monatsfrist unter Lichteinflufs noch nicht auf 0,1 Proz. des vorhandenen Jodkaliums erstreckte. In allen Fällen war also die Selbstzersetzung eine ziemlich beschränkte geblieben.

Radix Ipecacuanhae pulverata.

Von Apotheker W. Stromeyer, Bergkommissär.

Pharm. Germ. I schreibt unter Rad. Ipecac. vor, dafs beim Pulvern derselben das Holz, welches ungefähr den vierten Teil ausmacht, weggeworfen werden soll. Pharm. Germ. II hat diese Vorschrift weggelassen. Ein Grund hierfür ist niemals mitgeteilt, auch nicht unter dem von der Pharmakopöe-Kommission im vorigjährigen Archive S. 705 wiederum gelieferten Artikel über diese Wurzel, während Änderungen anderer vielfach begründet sind.

Infolge der verschiedenen Ansichten der Apotheker über den Grund des Fortlassens obiger Vorschrift wird das Ipecacuanhaepulver verschieden bereitet. Die einen befolgen die frühere Vorschrift weiter, die anderen pulvern den holzigen Kern mit, gleichwie dieses mit den Wurzeln der Ratanha und Senega stets geschehen. Die in Hager's und Schlickum's Kommentaren zur Pharm. Germ. II unter Rad. Ipecac. über

das Pulvern gemachten Bemerkungen fördern die verschiedene Handlungsweise. Zur Beseitigung derselben dürfte eine Willensmitteilung der Pharmakopöe-Kommission sehr erwünscht sein.

Meine nachstehenden Erfahrungen und Ermittelungen mögen beweisen, dafs es am passendsten ist, den holzigen Kern der Wurzel mit zu pulvern, soweit es möglich ist, dafs es aber vor allem geboten ist, die eingekaufte Waare, wenn auch „electa" genannt, vor jeglichem Gebrauche durch Auslesen von den stets sich noch darunter befindenden Stengelteilen, sowie auch von anderen fremden Pflanzenteilen und von Wurzeln, deren Rinde abgesprungen, zu befreien. Es enthielten z. B.

2 kg	Rad. Ipecac. electa	40 g	Stengelteile	=	2 Proz.
1 kg	„ „ „	100 g	„	=	10 „
3 kg	„ „ „	320 g	„	=	10,6 „
1 kg	„ „ „	60 g	„	=	6 „
1 kg	„ „ „	145 g	„	=	14,5 „

Durch das Nachtrocknen der Wurzeln, um sie pulvern zu können, gehen durchschnittlich 4,5 Proz. ihres Gewichtes verloren, und beim Pulvern von 1 kg und mehr der nachgetrockneten Wurzeln habe ich durchschnittlich 80 bis 85 Proz. Pulver erhalten und nur 10 bis 11 Proz. holzigen Kern beseitigen können, trotz aller angewandten Vorsichtsmafsregeln zur Trennung desselben von der Rinde, bevor zum eigentlichen Pulvern geschritten wurde. Ich habe es erlebt, dafs der Vorschrift der früheren Pharmakopöe entsprechend so etwa 25 Proz. als holziger Rückstand in den Dreckkasten wandern sollte, bemerkte jedoch rechtzeitig, dafs zwischen dem Holze noch eine grofse Menge harter Rindenstücke verborgen waren, welche sich nur durch Abschwenken des leichteren Holzes trennen liefsen.

Beiläufig bemerkt, geschieht das Pulvern am vorteilhaftesten in einer Kolbenmühle. Kaffeemühle gröfserer Art, nachdem die gröbliche Zerkleinerung im Mörser vorgenommen ist. Auch das grobe Pulver zu Infusionen läfst sich mit einer solchen Mühle am besten herstellen.

Um zu ermitteln, ob der holzige Kern der Rad. Ipecac. wirklich durchschnittlich 25 Proz. beträgt, wie es die Lehrbücher der Pharmakognosie, die Pharmakopöen und deren Kommentare angeben, habe ich folgende zwei Versuche angestellt:

3,20 g von allen Beimischungen befreiter, nachgetrockneter Wurzeln verschiedener Dicke, wie sie der Handel jetzt liefert, wurden durch vorsichtiges Daraufstofsen auf allemal nur wenige Exemplare, durch Ab-

bröckeln der Rinde und Auslesen des Holzes mit der Pincette in diese beiden Bestandteile sorgfältig geschieden. Erhalten wurden 2,78 g Rinde und 0,42 g Holz, also nur 13,12 Proz. des letzteren.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dafs gleichmäfsig dickere Wurzeln, wie sie der Handel in früheren Zeiten lieferte, gröfsere Mengen Holz enthalten, behandelte ich 9,37 g der dicksten Exemplare von 5 mm Durchmesser in der vorhin angegebenen Weise. Diese lieferten 8,25 g Rinde und 1,12 g Holz = 11,95 Proz. des letzteren, also umgekehrt weniger.

Man wird demnach sagen können, der holzige Kern der Rad. Ipecac. beträgt durchnittlich 12,5 Proz.

Dieser nur halb so hohen Prozentmenge des Holzes wegen, als bisher angenommen, und in Anbetracht der gewifs nicht immer gleich gut gelingenden Trennung desselben beim Pulvern dürfte es, wie schon oben bemerkt, am zweckmäfsigsten sein, den holzigen Kern, soweit möglich, mit zu pulvern.

Weiteres zur Chloroformrektifikation.

Von Hermann Werner.

Bezugnehmend auf meine Notiz: „Zur Chloroformprüfung von G. Vulpius“, Archiv der Pharmacie 1887, p. 1113, sehe ich mich veranlafst, die in demselben Archiv von 1878 angegebene Reinigungsmethode in etwas abzuändern.

Jüngst nahm ich die Chloroformrektifikation nach der oben angegebenen Methode wieder vor, und bekam fast durchweg ein Rektifikat von 1,495 bis 1,500 bei + 15° C., welches in wohlgereinigten und getrockneten Flaschen à 500 g aufgefangen wurde. Nach dem Waschen und Trocknen über Chlorcalcium, also vor der Rektifikation, zeigte das Chloroform — es wurden 14 kg in Arbeit genommen — sämtliche von G. Vulpius angegebenen Prüfungsweisen auf das genaueste; und nach der Rektifikation wurden diese Proben nur von der ersten Flasche, welche ein spez. Gewicht von 1,489 bei + 17° C. hatte, gehalten. Der Inhalt jeder folgenden Flasche, der das oben angegebene hohe spez. Gewicht hatte, hielt wohl die Phenolphtaleïnreaktion, nicht aber

die Silberprobe. Es entstand, wenn auch nur eine minimale, doch eine Trübung. Jodzinkstärkelösung wurde blau gefärbt. Dieser Umstand überraschte mich aufserordentlich. Es stellte sich heraus, dafs die leichte Zersetzbarkeit in dem hohen spez. Gewicht, also in der vollkommenen Abwesenheit von Alkohol, vielleicht unterstützt durch das Tageslicht, zu suchen sei.

Ich nahm an dem bereits rektifizierten Chloroform die Prozedur des Waschens mit Wasser von neuem vor (das Waschwasser reagierte sowohl auf Jodzinkstärkelösung als auf Silbernitrat) und zwar so lange, bis weder Silbernitrat noch Jodzinkstärkelösung im Chloroform eine Änderung hervorbrachten, brachte das so gewaschene Chloroform durch Zusatz von Alkohol absolutus auf das spez. Gewicht von 1,481 bei + 17 °C., setzte dem trüb gewordenen Chloroform einige Löffel Chlorcalcium zu, schüttelte öfter um und rektifizierte von neuem das klar gewordene, vom Chlorcalcium abgegossene Chloroform so lange, als die Temperatur des Retorteninhalts konstant blieb, was bis fast zu Ende der Operation der Fall war, das Rektifikat in einer geräumigen Vorlage auffangend. Es hatte ein spez. Gewicht von 1,483 bei + 17 °C., hielt sämtliche Proben haarscharf und wurde jetzt in dunkle 500 g haltende Flaschen gegossen und im Keller aufbewahrt.

Ich ändere also mein Verfahren bei Rektifikation des Chloroform dahin ab, dafs das Chloroform nach dem Waschen mit Wasser durch Zusatz von Alkohol absolutus auf das von der Pharm. Germ. II verlangte spez. Gewicht gebracht, etwas Chlorcalcium zugefügt und dann erst, nachdem die Flüssigkeit klar geworden, von dem Chlorcalcium abgegossen, rektifiziert wird.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Die Wurzel von Ophioxylon serpentinum, einer Apocynee Indiens, untersuchte Prof. Wefers Bettink in chemischer Hinsicht. Derselbe erhielt neben einer harzartigen Substanz, einem riechenden Stoff (flüchtiges Öl) und einem Gerbstoff einen krystallisierbaren Körper, welchen er Ophioxylin nennt. Das Ophioxylin krystallisiert in orangegelben

Krystallen des tetragonalen Systems, es schmeckt scharf brennend, ist schwer löslich in Wasser, besser in Alkohol, sehr leicht in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_{16}H_{13}O_6$ oder $C_{48}H_{39}O_{18}$.

Nach Angabe des Entdeckers stimmt das Ophioxylin in den meisten Eigenschaften und Reaktionen mit dem Juglon überein, neben anderen Abweichungen schmilzt es jedoch bei 71,8°, während der Schmelzpunkt des Juglons bei 151 bis 154° liegt.

Verfasser wird die Untersuchung fortsetzen. *(Nieuw Tijdschr. Pharm. Nederland 1888, S. 1.)*

Zur Darstellung von Pikrotoxin aus den Früchten von Anamista Coccula bemerkt B. v. d. Marck, entgegengesetzt den Angaben anderer Autoren, dafs zum Ausziehen der gepulverten Früchte in einem Extraktionsapparat am besten Petroleumäther genommen wird. Nach Abdestillation des Petroleumäthers hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, welcher sich mit Zurücklassung von etwas Chlorophyll und Harz in angesäuertem kochendem Wasser löst. Das Filtrat gibt beim Verdampfen das Pikrotoxin in schwach gelblichen Krystallen, welche durch nochmaliges Umkrystallisieren schneeweifs erhalten werden. *(Nieuw Tijdsch. Pharm. Nederland 1888, S. 25.)*

Einwirkung von Salpetersäure auf Pentamethylbenzol. M. Gottschalk erhielt durch Oxydation des Pentamethylbenzols $C_6H(CH_3)_5$ mittelst verdünnter Salpetersäure eine einzige Monocarbonsäure neben einem Gemenge mehrbasischer Säuren, die er nicht von einander getrennt hat. Die einbasische Säure, die Tetramethylbenzolcarbonsäure $C_6H.COOH.(CH_3)_4$, krystallisiert aus Alkohol in büschelförmig vereinigten Nadeln und schmilzt konstant bei 165°. Die Einwirkung von rauchender Salpetersäure führte dagegen zum Dinitrotetramethylbenzol $C_6(NO_2)_2(CH_3)_4$. Dasselbe krystallisiert aus Alkohol in langen Krystallnadeln und schmilzt bei 178°. *(Berichte d. d. chem. Gesellschaft 20, p. 3286.)*

Über eine im Rübenzucker vorkommende reduzierende Substanz berichtet Ed. O. v. Lippmann. Das Vorhandensein reduzierender Eigenschaften bei verschiedenen Produkten der Zuckerindustrie, insbesondere bei Rohzuckern, welche nach der ganzen Art ihrer Herstellung und ihrer sonstigen Beschaffenheit Invertzucker nicht enthalten können, hat in den letzten Jahren vielfach die Aufmerksamkeit der beteiligten Kreise erregt. Verfasser hat die Frage näher studiert und als Ursache der reduzierenden Wirkung Brenzkatechin festgestellt. Was die Herkunft des Brenzkatechins anbelangt, so ist die Annahme zuläfsig, dafs im Laufe der Fabrikation aus Zucker oder dessen Zersetzungsprodukten etwas Brenzkatechin gebildet werden könne. Es läfst sich jedoch auch vermuten, dafs das Brenzkatechin oder eine dasselbe liefernde Muttersubstanz schon aus der Rübe stamme, in der ja auch das zur selben Reihe gehörige Vanillin vorkommt; es wäre hierbei allenfalls das Harz und die Gerbsäure der Rübe, welche beiden Substanzen noch nicht näher untersucht wurden, ins Auge zu fassen. *(Berichte d. d. chem. Gesellschaft 20, p. 3298.)*

Zur Kenntnis der Kohlehydrate. A. G. Ekstrand und C. T. Johanson gewannen aus den Knollen von Phleum pratense ein Kohlehydrat, welches, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$ hat, dem Trisin sehr ähnlich ist, aber durch seine bedeutend geringere Löslichkeit in warmem Wasser und einem bei 205° liegenden Schmelzpunkt von diesem sich unterscheidet. Dasselbe Kohlehydrat erhielten die Verfasser aus den Rhizomen von Baldingera arundinacea und schlagen für beide den Namen Graminin vor.

Ferner erhielten sie aus den Wurzelknollen von Dracaena australis ein Kohlehydrat, welches ebenfalls, bei 100⁰ getrocknet, der Formel $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$ entsprach, dem bereits bekannten Triticin sehr ähnlich ist und nur ein etwas kleineres Drehungsvermögen zeigt. *(Berichte d. d. chem. Gesellschaft. 20, p. 3310.)*

Die niedrigste Verbindungsstufe des Silbers. Wie bereits früher (Archiv 25, p. 637) mitgeteilt wurde, glaubt O. v. d. Pfordten ein Silberoxydul der Formel Ag_4O dargestellt zu haben. Hiergegen hatte C. Friedheim eingewandt, dafs metallisches Silber leicht von Kaliumpermanganat oxydiert werde und dafs das von O. v. d. Pfordten angeblich erhaltene Silberoxydul nur fein zerteiltes metallisches Silber sei. O. v. d. Pfordten hat nunmehr die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf metallisches Silber näher studiert und ist zu dem Ergebnis gekommen, dafs reines metallisches Silber von angesäuerter Permanganatlösung bei Abwesenheit von Sauerstoff nicht angegriffen wird. Bei Gegenwart von Sauerstoff findet dagegen eine langsame, allmähliche Auflösung statt. Der v. d. Pfordten'sche Körper wird aber auch bei Abwesenheit von Sauerstoff von $KMnO_4$ angegriffen, es kann also nicht fein verteiltes Silber sein, es müfste denn eine andere Modifikation desselben sein. Dies ist aber höchst unwahrscheinlich, da es von Quecksilber nicht amalgamiert, was sonst bei Silber mit Leichtigkeit der Fall ist. Ueber die wahre Zusammensetzung und die Eigenschaften des von ihm als Silberoxydul betrachteten Körpers hofft Verfasser baldigst Näheres berichten zu können. *(Bericht d. d. chem. Gesellschaft 20, p. 3375.)*

Über die Darstellung von Jodwasserstoff berichtet Lothar Meyer. Sämtliche zur Darstellung von gasförmigem Jodwasserstoff gebräuchlichen Methoden lassen die Bildung von Phosphorwasserstoff und Jodphosphonium zu, deren Bildung man aber vermeidet, wenn man nicht, wie die Vorschriften verlangen, überschüssigen Phosphor mit Jod zusammenbringt, sondern stets das Jod im Überschufs sein läfst. 100 Teile Jod werden in einer aufwärts gerichteten tubulierten Retorte mit 10 Teilen Wasser angefeuchtet; andererseits rührt man 5 Teile roten Phosphor mit 10 Teilen Wasser zu einem dünnen Brei an und gibt denselben in einen Tropftrichter, welcher durch einen gut passenden, langen Glasstab verschlossen ist.

Durch vorsichtiges Emporziehen des Glasstabes läfst man, nachdem man die das Wasser enthaltende Vorlage vorgelegt hat, einen Tropfen der Phosphoranreibung auf das Jod fallen, wartet die Verlangsamung der Reaktion ab und läfst von neuem tropfenweise zutreten. Nach kurzer Zeit kann man gröfsere Mengen des Phosphors einlaufen lassen, so dafs bei Anwendung von 100 g Jod spätestens in einer Viertelstunde die Mischung vollzogen ist. Die Reaktion geht ruhig vor sich und bedarf erst, wenn die Entwickelung nachläfst, geringer Erwärmung.

Es ist hierbei aber zu beachten, dafs anfangs der Zusatz nur tropfenweise geschieht, da sonst eine nicht mehr zu mäfsigende Wirkung und meist heftige Explosion eintritt. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$P + 5J + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HJ.$$

(Berichte d. d. chem. Gesellschaft 20, p. 3381.)

Darstellung von Sulfhydraten und Sulfiden des Methans und Äthans. Zur Darstellung von Alkylsulfhydraten destilliert man nach P. Klason

am besten die ätherschwefelsauren Salze in konzentrierter Lösung mit einem grofsen Überschusse von Kaliumsulfhydrat:

$$C_2H_5OSO_3K + KSH = K_2SO_4 + C_2H_5SH.$$

Bei der Darstellung von einfachen Alkylsulfiden verfährt man in derselben Weise, sättigt das Alkali nicht mehr als zur Hälfte mit H_2S, so dafs die Umsetzung verläuft:

1. $C_2H_5OSO_3K + K_2S = C_2H_5SK + K_2SO_4$,
2. $C_2H_5SK + C_2H_5OSO_3K = (C_2H_5)_2S + K_2SO_4$.

Methylsulfhydrat $CH_3 \cdot SH$ ist eine farblose, dünnflüssige, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit, die schon bei etwa 6° siedet. Äthylsulfhydrat siedet bei 36°, Propylsulfhydrat bei 67°, Butylsulfhydrat bei 97°; also eine Siedepunktdifferenz von ungefähr 30°. *(Berichte d. d. chem. Gesellschaft 20, p. 3407.)*

Beiträge zur Kenntnis der Chinaalkaloide. Nach einer Angabe von Pasteur sollten die Sulfate vom Chinin, Cinchonin, Conchinin und Cinchonidin beim drei- bis vierstündigen Erhitzen mit etwas Wasser und Schwefelsäure auf 120 bis 130° in Isomere der betreffenden Basen übergehen, indem aus Chinin und Conchinin (Chinidin) Chinicin, aus Cinchonin und Cinchonidin Cinchonicin entstehen sollte. O. Hesse fand jedoch, dafs beim Erwärmen von Chinin und Conchinin im geschlossenen Rohre unter obigen Verhältnissen keine Spur Chinicin entstand. Anders verhielten sich dagegen Cinchonidin und Cinchonin. Erstere Base geht dabei in Homocinchonidin über, letztere in der Hauptsache in eine Base, die Verfasser entsprechend Homocinchonin nennt.

Werden dagegen die Sulfate der obengenannten 4 Basen, statt sie mit verdünnter Schwefelsäure zu erhitzen, bei gewöhnlicher Temperatur in konzentrierter Schwefelsäure etwa im Verhältnis 1 : 10 gelöst, so findet eine Umlagerung statt; es bilden sich neue Alkaloide, die Hesse als die Isobasen der angewandten bezeichnet.

Das Isochinin wird aus saurer wässeriger Lösung in weifsen amorphen Flocken gefällt. Es bildet mit Schwefelsäure ein neutrales Salz, das in kleinen farblosen Nadeln krystallisiert und dessen Lösung durch Seignettesalz nicht gefällt wird.

Das Isoconchinin löst sich leicht in Äther und krystallisiert daraus in langen Nadeln. Sein neutrales Sulfat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_{21}H_2SO_4 + 8H_2O$ bildet derbe, glänzende Nadeln.

Das Isocinchonidin krystallisiert in farblosen Blättchen, ist schwer in Äther, leicht in Alkohol und Chloroform löslich.

Das Isocinchonin dagegen ist sehr leicht in Äther löslich; beim Verdunsten der Ätherlösung bleibt ein amorpher Rückstand, der jedoch nach kurzer Zeit strahlig krystallinisch erstarrt. *(Liebig's Annalen d. Chemie u. Pharm. 243, p. 131.)*

Über organische Fluorverbindungen. O. Wallach u. Fr. Heusler haben eine ganze Reihe von organischen Fluorverbindungen dargestellt. Es geht aus ihrer Arbeit unter anderem hervor, dafs in allen Fällen das x spez. Gewicht einer Verbindung durch den Eintritt von Fluor an die Stelle von Wasserstoff nicht unwesentlich erhöht wird. Ferner ist die Differenz im Siedepunkt zwischen entsprechenden Jod- und Bromsubstitutionsprodukten, sowie diejenige zwischen entsprechenden Brom- und Chlorsubstitutionsprodukten erheblich geringer, als die zwischen zugehörigen Chlor- und Fluorsubstitutionsprodukten.

Das Studium der Fluorderivate führt die Verfasser zu dem Schlufs, dafs der Siedepunkt des freien Fluors wahrscheinlich sehr tief unter dem des Chlors liegt und dafs das Fluor in Bezug auf seine

Flüchtigkeit dem Wasserstoff nahekommt. *(Liebig's Annalen d. Chemie u. Pharm. 243, p. 219.)*

Bildung von Lävulinsäure erkannten C. Wehmer und B. Tollens als eine Reaktion aller wahren Kohlehydrate, wenn dieselben mit Salzsäure erhitzt werden. Sämtliche untersuchten unzweifelhaften Kohlehydrate lieferten Lävulinsäure. Stoffe, welche ihrer Natur nach nicht zu den Kohlehydraten gehören, haben keine Lävulinsäure gegeben. Auch Inosit lieferte keine Lävulinsäure, ist also kein wahres Kohlehydrat. Ferner stellten die Verfasser fest, dafs im normalen Harn keine irgend erheblichen Mengen von Kohlehydrat vorhanden, da selbst bei geeigneter Behandlung von 5 l normalen Harns Lävulinsäure nicht erhalten werden konnte.

Dagegen ist in den Kartoffeln neben der Stärke noch ein anderes Kohlehydrat vorhanden, wie durch Darstellung von Lävulinsäure aus dem ausgepressten, von Stärkekörnern durch sorgfältiges Filtrieren befreiten Kartoffelsafte bewiesen wurde. *(Liebig's Annalen d. Chemie u. Pharm. 243, p. 314.)* *C. J.*

Vom Auslande.

Die physiologische Wirkung der Nickelsalze ist abermals Gegenstand einer umfassenden, auf Tierversuche gegründeten Untersuchung seitens Laborde's und Riche's gewesen. In Uebereinstimmung mit den von anderen erhaltenen Ergebnissen fanden sie, dafs tödliche Wirkung nur bei der subcutanen oder intravenösen Anwendung eintritt und auch hier nur dann, wenn mindestens 0,5 g Nickel pro Kilo Körpergewicht eingespritzt wurden. Dagegen führt die innerliche Darreichung selbst bei auf 3 g pro Kilo Körpergewicht gesteigerten Gaben niemals zum Tode, wenngleich von 0,5 g pro Kilo Körpergewicht übersteigenden Dosen an Störungen des Wohlbefindens eintreten, bestehend in Erbrechen, Diarrhöe, Temperaturabfall, allgemeiner Schwäche, Stupor bei Verminderung des Blutdrucks. Wenngleich der Art nach die Wirkung des Nickels derjenigen des Kupfers verwandt ist, so bleibt sie doch an Stärke soweit hinter dieser zurück, dafs es unter den überhaupt in der Praxis denkbaren Fällen zu einer Nickelvergiftung nie kommen wird. Insbesondere darf die Verwendung von Nickelgeräten zum pharmaceutischen, sowie zum Küchengebrauch vom gesundheitlichen Standpunkte aus als durchaus unbedenklich betrachtet werden. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 97.)*

Zum Nachweis von Alaun im Mehl hat Claes ein praktisches Verfahren ausgearbeitet, welches auf der bekannten Färbung des Kampecheholzauszuges durch Alaun beruht. Man braucht zur Ausführung

- a) einen kalt bereiteten Auszug von 3 g frisch geraspeltem Kampecheholz mit 50 ccm 90 proz. Weingeist,
- b) eine gesättigte wässerige Kochsalzlösung,
- c) ein kleines, etwa 2 ccm haltendes Mefsgefäfs für die Mehlprobe,
- d) einige, etwa 35 ccm haltende Reagiercylinder,
- e) eine enge, 1 ccm markierende, als Pipette dienende Glasröhre,
- f) eine Mefsröhre für 3 ccm.

In einen der Reagiercylinder d bringt man nun mit Hilfe von f 3 ccm Wasser und eine in c gemessene Mehlmenge und sorgt durch geeignetes Klopfen für gleichmäfsige Durchfeuchtung des Mehles. Hierauf gibt man mittels e einen Kubikcentimeter von a hinzu, bewegt bis zur gleichmäfsigen Färbung der Masse und füllt dann, ohne zu schütteln, das Glas mit b

auf. Die entstandene Färbung wird jetzt verglichen mit derjenigen, welche man mit Mehlsorten von bekanntem Alaungehalt erhalten hat und es läfst sich aus einer Vergleichung mit dieser bei 0,5 pro Mille Alaunzusatz beginnenden Farbenscala ein Schlufs ziehen auf die Menge des Alauns, welcher einer geringen Mehlsorte in betrügerischer Absicht zugesetzt war, um dieselbe besser erscheinen zu lassen, als der Wirklichkeit entspricht. *(Rev. internat. des Falsif. des Denr. alim., Jan. 1888, p. 83.)*

Die Untersuchung von Cognak hat besonders in den Produktionsländern, zu welchen ja heute auch Deutschland gehört, ein erhebliches praktisches Interesse zur Ermöglichung der Unterscheidung von Destillaten aus vergorenem Rohrzucker oder von den wohl auch da und dort beliebten Spritmischungen. Morin hat die Bestandteile echten Weinbranntweins verglichen mit denjenigen eines Destillates von vergorenem, durch elliptische Hefe invertiertem Rohrzucker von gleichem Weingeistgehalt und dabei folgende Zahlen für 100 l erhalten:

	Weinbranntwein = Cognak	Destillat aus vergorenem Zucker
Aldehyd	Spuren	Spuren
Äthylalkohol	50 837 g	50 615 g
Normaler Propylalkohol	27,17 g	2,0 g
Isobutylalkohol	6,52 g	0,5 g
Amylalkohol	190,21 g	5,0 g
Furfurol, Basen	2,19 g	0
Ätherisches Weinöl	7,61 g	2,0 g
Essigsäure	Spuren	0
Buttersäure	Spuren	0
Isobutylenglycol	2,19 g	0
Glycerin	4,38 g	0

Beide letzteren Verbindungen wurden bei der Weindestillation mit übergeführt. Das Verhältnis der höheren Alkohole zu einander liefert demnach einen wertvollen Anhaltspunkt zur Beurteilung der Echtheit von Cognak. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 20.)*

Anilinfarbstoffe im Rotwein nachzuweisen, lehrt eine Unzahl der verschiedensten Methoden, und doch werden täglich deren neue empfohlen. So wieder eine durch de la Puerta, welche wenigstens an Einfachheit nichts zu wünschen übrig läfst. Sie beruht auf der Eigenschaft des natürlichen roten Weinfarbstoffes, durch Kalkwasser sofort in schmutzig grünen Flocken gefällt zu werden, während diese Farbveränderung bei vorhandenen Anilinfarbstoffen je nach der Menge der letzteren mehr oder minder lang auf sich warten läfst. Man braucht also nur 5 ccm des betreffenden Weines mit der doppelten Menge Kalkwasser in einem Reagiercylinder zu mischen und die Farbe zu beobachten. Noch verschärft wird die Probe, wenn man der grünlich gewordenen Flüssigkeit einige Tropfen Salzsäure oder Salpetersäure zusetzt, wodurch bei reinem Rotwein die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt wird, während sie hellgelb erscheint, wenn der Wein ausschliefslich künstlichen Farbstoff enthielt, oder durch ein entsprechend helleres Rot ersetzt wird, wenn ein hellroter Wein noch stärker mit Anilinfarbstoff aufgefärbt wurde. *(Rev. internat. des Falsif. des Denr. alim. Jan. 1888.)*

Der Kupfernachweis im Wein wird, wie bekannt, gewöhnlich in der Weise geführt, dafs eine beliebige Menge Wein zur Trockne verdampft, der Rückstand eingeäschert, die Asche mit Salpetersäure behandelt und in der sich ergebenden Lösung das Kupfer durch irgend eine der her-

kömmlichen Methoden ermittelt wird. Dieses Verfahren ist umständlich und vermag den Zweifel nicht zu beseitigen, ob nicht während der Einäscherung kleine etwa vorhanden gewesene Kupfermengen mechanisch entführt werden können. Gigli verfährt daher anders. Er verbindet je einen 8 cm langen und 1 cm breiten Platin- und Zinkstreifen durch Umwickelung mit Platindraht fest miteinander und legt oder hängt dieses galvanische Plattenpaar in 200 ccm des durch Eindampfen auf ein Fünftel seines Volumens vorher konzentrierten und mit Salzsäure stark angesäuerten Weines. War Kupfer vorhanden, so ist dasselbe nach 24 Stunden vollständig auf der dann nicht mehr blanken, sondern matt rötlich schimmernden Platinplatte niedergeschlagen, und wird durch Behandeln der letzteren mit Salpetersäure in Lösung gebracht. Eisengehalt allein führt zu keiner Abscheidung auf dem Platin, ist aber Kupfer zugegen, so wird mit diesem auch das vorhandene Eisen abgelagert und man mufs zur quantitativen Bestimmung daher stets die salpetersaure Lösung mit Schwefelwasserstoff behandeln und das entstandene Schwefelkupfer weiterhin bestimmen. *(L'Orosi, Dicembre 1887, p. 397.)*

Chlorbrombenzole waren bisher nur zu einem Teile der theoretisch möglichen Verbindungen bekannt. Garzino hat deren Zahl um mehrere bereichert, da er sich zum Zwecke weiterer Beobachtungen die Aufgabe gesetzt hatte, eine Reihe von Körpern herzustellen, welche im Benzolkerne gleichzeitig verschiedene Halogene, hier Brom und Chlor, nebeneinander enthalten. Es gelang ihm, ein Monobromobichlorophenol und ein Bibromobichlorbenzol, beide in Form weifser, in Wasser kaum, in Äther und Benzin leicht löslicher Krystalle herzustellen. *(Annali di Chim. e di Farmac. 1887, Dicembre, p. 347.)*

Ameisensäure und Camphene liefern nach Lafont als Produkt gegenseitiger Einwirkung bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur, dort langsamer, hier schneller, eine flüssige Verbindung beider von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}CH_2O_2$, welche in der Regel den polarisierten Lichtstrahl in umgekehrtem Sinne dreht, wie das zur Herstellung verwendete Camphen. Da diese Verbindungen leicht herzustellen sind und mit Oxydationsmitteln, speziell Salpetersäure, Camphore liefern, so empfehlen sie sich zur bequemen Gewinnung der letzteren im Gange organisch-chemischer Arbeiten. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 54.)*

Extraktverfälschung durch Dextrinzusatz ist in einer unerfreulich grofsen Anzahl von Fällen durch Pannetier festgestellt worden. Der Zusatz beträgt meist über 10 Proz. des Extraktgewichts und wird in folgender Weise ermittelt: Man löst oder verreibt 2 g des zu untersuchenden Extraktes mit 50 g kaltem destillierten Wasser und fügt dann 5 g Bleiessig zu, wodurch Gerbstoffe, Farbstoffe, Alkaloide und gummöse Substanzen als reichlicher Niederschlag ausgeschieden werden. Man wäscht letzteren auf einem Filter mit kaltem destillierten Wasser gut aus, beseitigt aus den vereinigten Filtraten durch verdünnte Schwefelsäure oder noch besser durch einen Strom von Schwefelwasserstoff den Bleiüberschufs, wirft wieder auf ein Filter, wäscht aus und engt das Filtrat ziemlich stark, etwa auf ein Fünftel, durch Abdampfen ein, um es alsdann mit seinem gleichen Volum Alkohol zu vermischen. War das Extrakt normal, so bleibt diese Mischung klar, während sich bei vorhandenem Dextrinzusatz ein Niederschlag bildet, welcher in der ganz überwiegenden Hauptmenge aus Dextrin besteht, daneben auch sehr kleine Mengen in Weingeist unlöslicher Alkalisalze enthält, welche bei der Wägung kaum in Betracht kommen. Ist man übrigens in dieser Beziehung ängstlich, so führt man das Dextrin zunächst in Glykose über und bestimmt dann diese. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 58.)*

Tinkturenabsätze sind schon des öftern Gegenstand der Untersuchung gewesen. Auch Balland hat sich neuerdings wieder damit befafst unter Benutzung des Inhaltes der Arzneikisten der französischen Kriegsvorräte, besonders von fünfjährigen Opium- und Chinatinkturen. Er fand, dafs die Sache, im ganzen genommen, nicht so schlimm sei und eine bedeutende Gehaltsabnahme der Tinkturen, aus denen sich solche festen Teile in Form eines Bodensatzes abgeschieden haben, nicht eintritt. So betrug das Gewicht des letzteren nach dem Trocknen bei Tinctura Chinae und Opii simplex nur 0,05 Proz.: bei ersterer Tinktur hatten sich, wie die Untersuchung des Bodensatzes lehrte, aus 100 g Tinktur 0,005 g meist aus Morphin bestehendes Alkaloid, bei letzterer nur 0,001 g China-Alkaloide ausgeschieden. Bei Tinctura Opii crocata allerdings betrug der Bodensatz 0,45 g auf 100 g Tinktur, allein er bestand ganz überwiegend aus den Extraktivstoffen des benutzten Safrans und Weins, sowie des Opiums und der Nelken, doch enthielt er daneben auch 0,006 g Narkotin und 0,013 g Morphin, ein Beweis, dafs sich in ihm die Alkaloide etwa in gleichem Verhältnis befinden, wie im rohen Opium. Bei einer Untersuchung von einjähriger Tinctura Opii crocata hatte sich eine Menge von Bodensatz gefunden, welche etwa zwei Dritteile der oben für fünfjährige Tinktur angegebenen betrug, woraus hervorzugehen scheint, dafs die Hauptmenge des Bodensatzes schon im ersten Jahre entsteht. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 52.)*

Die Zersetzung von Jodoformlösungen ist, wie schon längst von den verschiedensten Seiten, so auch von Coreil beobachtet worden. Er fand, dafs dieselbe um so schneller eintritt und weiter schreitet, je leichter das Jodoform in der benutzten Flüssigkeit, wie Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzin, fetten Ölen u. s. w. löslich ist. Da dem Autor auch die allgemein bekannte Thatsache nicht entgangen ist, dafs Lichtabschlufs die unter Jodabspaltung und Braunfärbung vor sich gehende Zersetzung des Jodoforms verzögert, wo nicht ganz beseitigt, während dieselbe im Verhältnis der einwirkenden Lichtintensität beschleunigt wird, so empfiehlt er, die vielfach zu hypodermatischer Anwendung gelangende Lösung von Jodoform in Äther nur in gelbem Glase zu dispensieren. *(Un. pharm. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 108.)*

Dr. G. V.

Pyromagnetische Elektricitätserregung. Die Thatsache, dafs in einem um einen Eisenkern gewundenen Elektricitätsleiter ein elektrischer Strom entsteht, sobald der Eisenkern magnetisch wird oder seinen Magnetismus verliert, hat Thomas A. Edison zu einer neuen Elektricitätserzeugung ausgebeutet. Seine neue Maschine gründet sich auf die Eigenschaft der sogenannten magnetischen Metalle, Eisen, Kobalt und Nickel, bei höherer Temperatur den Magnetismus zu verlieren, was bei Nickel bei 400°, bei Eisen in dunkler Rotglut und bei Kobalt bei Weifsglühhitze der Fall ist.

Er brachte zwischen die Pole eines Magneten ein Bündel Röhren aus Eisenblech, durch die mittels einer Vorrichtung heifse resp. kalte Luft hindurchgeblasen werden konnte. Vermittelst eines passend angebrachten Schirmes wurde abwechselnd je die Hälfte des Röhrensystems rotglühend gemacht und wieder abgekühlt, wodurch je die Hälfte der Röhren abwechselnd magnetisch wurden und ihren Magnetismus wieder verloren. Die Folge davon war, dafs in einer um das Röhrenbündel gewundenen Drahtspirale ein elektrischer Strom erzeugt wurde. Durch Vereinigung mehrerer solcher Vorrichtungen konstruierte Edison eine Maschine von ganz bedeutender Leistungsfähigkeit, wobei die natürlichen Magnete durch

Elektromagnete vorteilhaft ersetzt worden waren. *(Pharm. Journ. Transact. Ser. III, No. 916, p. 586.)*

Reduktion von Ferrochlorid zu Ferrichlorid durch Pepsin und ähnliche Stoffe. William Duncan versetzte eine Lösung von 0,10 Pepsin in 5,0 Wasser mit ca. 0,50 Liquor ferri sesquichlorati, nach etwa 5 Minuten wurden 0,50 einer 2 proz. Ferridcyankaliumlösung zugefügt, worauf eine Blaufärbung eintrat, obgleich die Eisenchloridlösung frei war von Ferroverbindungen, ein Beweis, dafs ein Teil des Ferrichlorids zu Ferrochlorid reduziert worden war. Acht Versuche mit verschiedenen Pepsinsorten lieferten ähnliche Resultate, doch war die Reduktion ihrem Umfange nach bei den verschiedenen Sorten verschieden grofs, und um so gröfser, je länger die Einwirkung des Pepsins auf das Eisenchlorid dauerte. Eine jede obiger Pepsinsorten wurde auch ohne Eisenchloridzusatz mit Ferridcyankalium geprüft, wobei jedoch nur bei einer Sorte eine geringe Blaufärbung sich zeigte, die jedenfalls von einer nicht ganz reinen Salzsäure herrührte, die bei der Fabrikation jenes Pepsinpräparates verwendet worden war. Dieselben Versuche wurden auch mit Liquor ferri acetici und Liquor ferri dialysati angestellt, bei ersterem fand nur eine schwache Reduktion statt, bei letzterem auch nach 24 Stunden keine. W. Duncan gelangte aus diesen Versuchen zu der vorläufigen Anschauung, dafs Ferrisalze, ehe sie im menschlichen Körper resorbiert werden, eine Reduktion erleiden, und dafs der therapeutische Wert derselben im direkten Verhältnis steht zur Gröfse dieser Reduktion. Damit stimmt auch die Thatsache überein, dafs dem Ferriacetat und in noch höherem Grade dem Liquor ferri dialysati eine geringere therapeutische Wirksamkeit zukommt als dem Ferrichlorid.

Ähnliche Reduktionen, wie Pepsin, bewirken auch Emulsin, Myrosin, Ochsengalle, Pankreatin, Papaïn und Speichel. *(Pharm. Journ. Transact. Ser. III, No. 916, p. 592.)*

Bestimmung von Arsen mit Jod. E. J. Woollrey hat durch eine Reihe von Versuchen für praktisch gefunden, das bei obiger Bestimmung gewöhnlich angewendete Natriumbicarbonat durch ein anderes Salz zu ersetzen. Der chemische Prozefs bei dieser Arsenbestimmung beruht auf der Überführung von $As2O_3$ durch Jod in As_2O_5, wobei Entfärbung eintritt, indem HJ gebildet wird, nach der Gleichung $As_2O_3 + 2J_2 + 2H_2O = As_2O_5 + 4HJ$. Um die störende Einwirkung der freien Jodwasserstoffsäure aufzuheben, wurde bisher gewöhnlich Natriumbicarbonat zugesetzt. Wird nun, um die Lösung der arsenigen Säure zu bewirken, erwärmt, so entsteht etwas Natriumcarbonat, was auf Jod ebenfalls entfärbend einwirkt und das Resultat daher beeinflufst.

So erforderten 100 ccm einer Lösung von 4,95 arseniger Säure im Liter nach Zusatz des nötigen Natriumbicarbonats und bei Vermeidung jeder Erwärmung 9,4 ccm Jodlösung von unbestimmtem Gehalt zur Entfärbung. Wurde die zu titrierende Arseniklösung vorher gekocht, erkalten gelassen und titriert, so waren 9,6 ccm obiger Lösung erforderlich, und wurde endlich die Titration in gelinder Wärme ausgeführt, dann waren sogar 10,3 ccm Jodlösung nötig. Anstatt Natriumbicarbonat verwendete nun Woollrey verschiedene Salze, von denen er erwartete, dafs sie sowohl die freiwerdende Jodwasserstoffsäure neutralisieren als auch die Auflösung der arsenigen Säure erleichtern würden, wie: Borax, Natriumphosphat, Na_2HPO_4, Kaliumnatriumtartrat. Letzteres jedoch zeigte sich am wenigsten geeignet, besonders weil dasselbe die Auflösung von As_2O_3 nicht beförderte, am besten bewährte sich Borax. Borax war im stande, arsenige Säure bei einer Temperatur von 100° C. in der gleichen Zeit,

die auch Natriumbicarbonat hierzu brauchte, aufzulösen. *(Pharm. Journ. Transact. Ser. III, No. 916, p. 584.)*

Reduktion von Kaliumbichromat durch Oxalsäure. Wie C. H. Bothalmey berichtet, wirken Kaliumbichromat und krystallisierte Oxalsäure, wenn beide Körper fein zerrieben und innig mit einander gemischt werden, nach 2 bis 3 Stunden freiwillig auf einander ein. Wird das Gemisch auf 30 bis 35° erwärmt, so erfolgt sofortige Einwirkung; wird dasselbe dann so lange auf 110 bis 120° erhitzt, bis sein Gewicht konstant bleibt, dann erhält man einen dunkeln, bröckeligen, in Wasser völlig löslichen Körper. Derselbe wird nun mit der Vorsicht, dafs kein Schmelzen stattfindet, über einer kleinen Flamme weiter erhitzt; die Zersetzung geht dann weiter und schliefslich erhält man einen Rückstand, der mit Wasser ausgezogen eine Lösung von Kaliumchromat liefert, während Chromoxyd ungelöst zurückbleibt. Bei der Anwendung von entwässerter Oxalsäure findet die Einwirkung nicht freiwillig statt, wohl aber sofort, wenn auf 30 bis 35° erwärmt wird. Hierbei erhält man einen grauen, schweren, porösen, bröckeligen Rückstand; im übrigen ist jedoch der Zersetzungsprozefs der gleiche.

Bei einem Überschufs von Oxalsäure findet vollständige Reduktion statt, ist dagegen Kaliumbichromat im Überschufs, so findet je nach seiner Menge ein anderer Verlauf des Prozesses statt. Der Prozefs, der statthat, wenn Kaliumbichromat und Oxalsäure nicht über 120° erwärmt werden, verläuft der Gleichung:

$$2\,K_2Cr_2O_7 + 6\,H_2C_2O_4 = Cr_2(C_2O_4)_3 + 6\,H_2O + 6\,CO_2 + 2\,K_2CrO_4.$$

Das so gebildete Chromoxalat wird bei einer 120° nicht überschreitenden Temperatur nicht weiter zersetzt, bei höherer Temperatur aber und bei Anwesenheit eines nur kleinen Überschusses von Kaliumbichromat wird es zersetzt nach der Gleichung:

$$Cr_2(C_2O_4)_3 = Cr_2O_3 + 3\,CO + 3\,CO_2.$$

Ist jedoch Kaliumbichromat in gröfserem Überschufs vorhanden, so verläuft der Prozefs nach der Formel:

$$2\,K_2Cr_2O_7 + Cr_2(C_2O_4)_3 = 2\,Cr_2O_3 + 6\,CO_2 + 2\,K_2CrO_4.$$

Der ganze Oxydationsprozefs der Oxalsäure durch Kaliumbichromat in bedeutendem Überschufs wird dargestellt durch die Gleichung:

$$4\,K_2Cr_2O_7 + 6\,H_2C_2O_4 = 2\,Cr_2O_3 + 4\,K_2CrO_4 + 6\,H_2O + 12\,CO_2.$$

(Pharm. Journ. Transact. Ser. III, No. 914, p. 550.)

Über Resorcin als Mittel gegen Seekrankheit sagt Dr. Andreer (Lancet. Jan. 7. p. 39), dafs eine Dosis von 10 bis 20 Gran rechtzeitig vor dem Erbrechen verabreicht den Schwindel und die Übelkeit beseitigt und es dem Kranken möglich macht, behaglich zu schlafen. Bei hartnäckigen Fällen sollen gröfsere Dosen zwei- bis dreimal täglich vorzügliche Erfolge haben. Eine 10proz. Resorcinlösung soll nach Dr. Fronstein bei Kehlkopftuberkulose vorteilhafte Verwendung gefunden haben, indem es die durch Kehlkopfgeschwüre tuberkulösen Ursprungs verursachten Schmerzen befriedigender lindere als Cocain, obgleich letzteres ein stärker wirkendes Anästhetikum ist als Resorcin. *(Pharm. Journ. Transact. Ser. III, Nr. 918, p. 624.)*

Hafermehl gegen Verbrennungen wird im Brit. Med. Journ. anempfohlen. Als Vorteile werden genannt Geruchlosigkeit, seine gute Heilkraft und seine antiseptischen Eigenschaften sowie die Leichtigkeit, mit der es rasch und billig erhalten werden kann. Aus gleichen Teilen

Hafermehl und frischem ungesalzenem Fett wird eine Paste bereitet, die auf Leinwand gestrichen Verwendung findet. Die mit der Paste bestrichenen Leinwandlappen werden je nach Bedarf jeden ersten oder zweiten Tag erneuert. *(Amer. Journ. of Pharm. Vol. 60, Nr. I, p. 27.)*

Natriumhypobromit und Eiweifs im Harn. Bei der Bestimmung des Harnstoffs im Harn vermittelst eines Urometers und Natriumhypobromitlösung hat J. W. Stainer die Bemerkung gemacht, dafs immer, wenn Eiweifs im Harn anwesend war, die Bestimmung mit Hindernissen verbunden war. Sobald sich nämlich die Stickstoffblasen entwickelten, fand Aufschäumen statt, und es bildeten sich Klumpen in der Flüssigkeit, so dafs ein Ablösen der Stickstoffmenge erst nach einigen Stunden stattfinden konnte, nach welcher Zeit die Klumpen wieder verschwunden waren und Gas und Flüssigkeit sich scharf abgesondert hatten. Bei Abwesenheit von Eiweifs fand diese Klumpenbildung nicht statt, nach wenigen Minuten hatten sich da die Gasblasen abgesondert. Aus dieser Erscheinung schliefst J. W. Stainer, dafs Natriumhypobromit als Reagens auf Eiweifs gelten könne. Zu diesem Vorgang bemerkt J. E. Saul, dafs obige Erscheinung auf der Einwirkung von Natriumhypobromit auf Eiweifs beruht, letzteres entwickelt langsam aber andauernd ebenfalls Stickstoff, und dieser Vorgang, vereint mit der natürlichen Zähigkeit des Eiweifses, verhindert ernstlich das Absitzen des gebildeten voluminösen Schaumes.

Um eine genaue Harnstoffbestimmung zu erhalten, ist erforderlich, dafs die Ablesung des erhaltenen Gasvolumens sofort geschehen kann, es empfiehlt sich daher, bei Gegenwart von Eiweifs, dasselbe durch Ansäuern mit Essigsäure, Kochen und Filtration zu entfernen. *(Pharm. Journ. Transact. Ser. III, No. 916, p. 600, und No. 917, p. 620.)*

Embelia Ribes. Auf Anregung des Dr. Harris von Simla hat C. J. H. Warden versucht den wirksamen Bestandteil der Früchte von Embelia Ribes, die als Bandwurmmittel geschätzt sind, zu isolieren. Als Extraktionsmittel der feingepulverten Früchte war Wasser, sowohl rein als auch angesäuert, nicht geeignet. 80proz. Alkohol lieferte ein bei 100° C. getrocknetes dunkles 7,39 Proz. betragendes Extrakt, von dem nur sehr wenig von kochendem Wasser aufgenommen wurde; in der wässerigen, sauer reagierenden Lösung konnte jedoch kein alkaloidähnlicher Stoff aufgefunden werden. Die Eigenschaft der Frucht, den Urin rot zu färben, veranlafste C. J. H. Warden, in dem weingeistigen Extrakt erfolglos nach einem Körper zu suchen, der mit Alkalien oder Säuren eine Rotfärbung hervorbringen sollte. Ein Auszug der gut getrockneten und gepulverten Frucht mit Chloroform lieferte jedoch einen krystallinischen Körper, der sich mit Alkalien rot färbte. Zur Gewinnung dieses Körpers wurde der Chloroformauszug mit verdünnter Salzsäure behandelt, die Chloroformschicht von der salzsauren Flüssigkeit getrennt und mit verdünnter kaustischer Sodalösung ausgeschüttelt. Die vom Chloroform sich abscheidende alkalische wässerige Flüssigkeit wurde abgegossen und mit verdünnter Säure versetzt, worauf sofort ein gelber, flockiger Niederschlag entstand, der mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet wurde. Aus heifs gesättigter Lösung wurde derselbe in Form von goldglänzenden Blättchen erhalten. In Alkohol, Chloroform, Äther, Benzol war dasselbe leicht löslich. Der feuchte Niederschlag war auch leicht löslich, und zwar mit weinroter Farbe in kaustischer Soda-, Pottaschelösung und Ammoniak, auf Zusatz von Säuren verschwand die rote Farbe und es entstand wieder ein gelber Niederschlag. In wässerige Alkalilösung gebracht, nahm der gelbe Niederschlag sofort eine violettrote Farbe an und wurde schwer löslich.

Mit Soda, Pottasche und Ammoniak bildet er krystallinische Verbindungen, er besitzt daher die Eigenschaften einer Säure und wird von C. J. H. Warden Embeliasäure genannt. Ob dieselbe das wirksame Prinzip der Frucht ist, kann C. J. H. Warden noch nicht behaupten, doch will derselbe weitere Versuche hiermit anstellen und später darüber berichten. *(Pharm. Journ. Transact. Ser. III, No. 917, p. 601.)*

Das Rhizom von Geranium maculatum wird von Dr. J. V. Shœmaker in den Medical Bull. (Dec., p. 362) sehr warm anempfohlen als vortreffliches Adstringens; er ist überzeugt, dafs die harzigen Bestandteile des Rhizoms für manche Zwecke die Wirkung den in grofsen Mengen im Rhizom vorkommenden Gerbstoffes erhöhen. *(Pharm. Journ. Transact. Ser. III, No. 918, p. 624.)*

Von Ameisen bewohnte Pflanzen. Prof. F. O. Bower bespricht den Bau einer auf Ceylon einheimischen Pflanze, der Humboldtia laurifolia, bei welcher Stamm und Äste von hohlen Kanälen durchzogen sind, in denen sich Ameisenkolonien aufhalten. Er schreibt die Entstehung dieser Kanäle nicht in erster Linie den Angriffen der Ameisen zu, sondern vielmehr Geweberissen, die durch Spannungen entstanden sind. Er glaubt nicht, dafs die Anwesenheit der Ameisen in der Pflanze von irgend welchem Vorteil für dieselbe sei. Einen ähnlichen Bau sollen ferner aufweisen: Clerodendron fistulosum, Myristica myrmecophila und die im Norden Borneo's vorkommende Nepenthes bicalcarata. *(Pharm. Journ. Transact. Ser. III, No. 916, p. 585.)*

Eine neue Sorte Gummi arabicum haben die Herren Brookes & Green aus Brasilien erhalten: dieselbe soll aus Para stammen. Das Gummi ist in Wasser vollständig löslich und gibt einen gut klebenden Schleim, dasselbe besitzt aber eine braune Farbe und kann deshalb nicht als Ersatz dienen für das in den Apotheken gebrauchte Gummi arabicum; jedoch dürfte dasselbe für manche technische Zwecke von Wert sein. *(Pharm. Journ. Transact. Ser. III, No. 918, p. 623.)*

Die Rinde von Michelia Nilagirica, die wegen ihres Gehaltes an aromatischem Öl Beachtung gefunden hat, wird von David Hooper näher beschrieben. Die derselben zugeschriebene fiebervertreibende Wirkung konnte Hooper nicht bestätigen. Die Rinde stammt von Michelia Nilagirica, Zenker, einem Baum Indiens, der ausgezeichnet ist durch seine grofsen weifsen wohlriechenden Blüten und seine zahlreichen scharlachroten Samen. Die im nördlichen Indien wachsenden Michelia Champaca und Michelia excelsa sind der Michelia nilagirica ähnliche Bäume, unterscheiden sich aber von derselben, neben anderen weniger in die Augen springenden Merkmalen, erstere durch ihre gelben, letztere durch ihre leicht abfallenden Blüten. Die Rinde selbst ist bedeckt von einer braunen, sich abschuppenden, trocken leicht loslösbaren Korkschicht, deren unregelmäfsig zerrissene Oberfläche häufig mit Moosen und Flechten besetzt ist.

Die Mittelschicht zeigt eine blafsbraune Aufsenseite und in frischem Zustande grüne Längsstreifen und ist von harter, hornartiger Beschaffenheit. Auf dem Bruche bemerkt man eine dichte rötliche Mittelschicht und eine schmutzig gelblichbraune zähe und faserige Innenschicht. Die Innenfläche der Rinde ist rotbraun; ihr Pulver zimtbraun, etwas bitter schmeckend und terpentinartig riechend. Die Rinde liefert 4,5 Proz. ätherisches, 8,1 Proz. spirtuöses und ebensoviel wässeriges Extrakt. Sie enthält ein flüchtiges und ein nicht flüchtiges Öl, scharfes Harz, Schleim, Eiweifsstoffe, Farbstoff, Stärke, Calciumoxalat und eisengrünenden Gerbstoff, letzterer kann jedoch nur in der Mittel- und Innenschicht, nicht aber in der Korkschicht mit Eisensalzen nachgewiesen werden. Alkaloide

konnte Hooper keine auffinden. Beim Austrocknen im Wasserbad verliert die gepulverte Rinde 10,6 Proz. Feuchtigkeit und hinterläfst bei dunkler Rotglut 9,7 Proz. Asche. *(Pharm. Journ. Transact, Ser. III, No. 916, p. 581.)* *J. Sch.*

C. Bücherschau.

Chemische Studien über den Hopfen. Inaugural-Dissertation von Maurits Greshoff. Druck von J. L. Stich in Nürnberg.

Nach Aufführung der den Hopfen betreffenden chemischen Litteratur bezeichnet Verfasser als den Zweck seiner Untersuchungen eine Klärung der in dieser Beziehung bestehenden Widersprüche, gibt aber selbst zu, dafs ihm eine solche nicht endgiltig gelungen. Im ersten, dem geschichtlichen Teile seiner Arbeit bringt Verfasser eine gedrängte Übersicht der vorliegenden chemischen und toxikologischen Untersuchungen bezüglich der einzelnen Hopfenbestandteile: Hopfenbitter, Harz, Öl, Gerbstoff, Alkaloid (Hopeïn), Wachs, Aschenbestandteile, organische Säuren etc. S. 16 bis 20 folgen eine Anzahl Analysen des Hopfens von verschiedenen Bezugsorten. Im zweiten, dem experimentell-kritischen Teil, S. 21 bis 50, berichtet Verfasser über seine eigenen Arbeiten und die erhaltenen Resultate. Besondere Sorgfalt hat er dem Harze, ätherischen Öle, dem Hopfenbitter und dem Alkaloide zugewendet. Was das letztere anbelangt, so will er einige Reaktionen erhalten haben, die auf ein solches schliefsen lassen, aber dessen Anwesenheit festzustellen, ist ihm nicht gelungen, auch nicht in den von Gehe & Co. bezogenen Hopfenpräparaten (Hopeïn). Im Anhang wird die physiologische Wirkung des Hopfens besprochen. *Bertram.*

Von Köhler's Medizinal-Pflanzen-Atlas, zu den verschiedenen europäischen und der amerikanischen Pharmakopoë, herausgegeben von G. Papst, Gera-Untermhaus, sind nach ungewöhnlich längerer Pause zwei Lieferungen, No. 25 und 26, ausgegeben worden. Die erstere enthält an Abbildungen: Menyanthes trifoliata L., Inula Helenium L., Carum Carvi L. und Iris pallida Lam., den Text zu Inula Helenium L., Önanthe Phellandrium Lam., Triticum repens. L. und vulgare L., deren Abbildungen in Lieferung 22 und 23 enthalten. Lieferung 26 bringt den Text zu Carum Carvi L., zu Iris florentina L. (Tafelbeschreibung von Ir. pallide Lam. und Ir. germanic. L.) und Pimpinella Anisum L., an Abbildungen, aufser letzterer, Iris germanic. und florentina L., noch Amygdalus commun. L. var. amara DC. Die Pflanzen sind von W. Müller nach Originalen wieder künstlerisch gezeichnet, zum Teil in natürlicher Grösse, die Einzelorgane vergröfsert. Sie sind wie bisher vortrefflich gelungen und in möglichster Naturwahrheit wiedergegeben. Auch im Text ist unter Benutzung der bewährten botanischen und pharmakognostischen Werke von Flückiger, Husemann, Luerssen etc. in der bisher erfolgten Anordnung alles Wissenswerte eingehend berücksichtigt. Die bisher ausgegebenen Lieferungen des zweiten Bandes reihen sich denen des ersten gleichberechtigt an und ist denselben ein ungestörter Fortgang, dem Werke selbst die verdiente weitere Verbreitung zu wünschen. *Bertram.*

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstrasse 32.

1888. April.[1]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XV. Jahrgang, Bd. 226, Hft. 7. (3. Reihe, Bd. 26, Hft. 7.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins.

Herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin.

Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

Inhalt:

A. Originalmitteilungen.

Seite

Dr. Max Warnecke, Wrightin und Oxywrightin (Schlufs) . . 281
E. Reichardt, Mitteilung aus dem Gebiete der Gesundheitspflege 292
S. Feldhaus, Zur Prüfung spirituöser Extrakte 299
Dr. Louis Schäfer, Die Chinarinden aus den Plantagen im Gebiete des Mapiriflusses in Bolivien 303
Dr. Hermann Kunz, Über das Verhalten des Morphins zu Jodkalium 307
L. v. Itallie, Über den Gerbsäuregehalt d. Enzianwurzeln 311
Mitteilung aus dem Laboratorium der chemischen Fabrik von Dr. L. C. Marquart in Bonn 313
F. T. Treadwell, Analyse des neuen St. Moritzer Säuerlings 314

B. Monatsbericht.

M. Friedländer, Nachweis von Arsen 317
Lewin, Erythrophloeïn 318
A. Kremel, Ermittelung des Coffeïngehaltes der Guarana 318
J. Bergmann, Prüfung von Ferrum pulveratum auf Arsen 318
R. Bensemann, Prüfung des Honigs 319
Hydrargyrum salicylicum 319
G. Vulpius, Infusum Ipecacuanhae siccum 320
J. v. Mering, Lipanin 320
Magnesium salicylicum 321
E. Laplace, Schwefel-Carbolsäure als Desinfektionsmittel 321
A. Schneider, Aufbewahrung v. Schwefelwasserstoffwasser 322
J. Biel, Die Bestimmung des Nikotingehaltes in Tabakextrakten 322
Vitali, Nachweis v. Acetanilid 322
Lafont, Diterpilen 323
Jungfleisch und Léger, Optisch verschiedene Isomere des Cinchonins 323
Brown-Séquard und d'Arsonval, Wert einer von Atmungsprodukten freien Luft 323
Brown-Séquard und d'Arsonval, Die Giftigkeit ausgeatmeter Luft 324
Chuard, Abwesenheit von Kupfer in Weinen 324
Henninger u. Sanson, Glykol in d. Zuckergärungsprodukt. 324
Wurtz, Basen im Blute 325
Borgiotti, Adonis aestivalis 325
Dr. Dymock, Die Wurzel von Asparagus ascendens 325
D. B. Dott, Krystallwassergehalt des Morphins 325
Ralph Stockman, Hygrin . 326
E. Schunck, Rutin und Quercitrin 326

Ausgegeben den 15. April.

C. Bücherschau.

	Seite		Seite
Bakteriologische Diagnostik von J. Eisenberg, II. Aufl., Hamburg. 1888. Preis 5 Mark	327	Die natürlichen Pflanzenfamilien nebst ihren Gattungen etc. von A. Engler und K. Prantl.	328

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 ℳ.

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstrafse No. 3/4, einzusenden.

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. **Beilage-Gebühr** für das Tausend der Auflage — z. Z. 3300 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv“ entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Püllnaer Bitterwasser

in Krügen und Glasflaschen. [15]

Anton Ulbrich, Püllna, Böhmen.

Gichtpapier, [6]
transpar. engl., Menthol- und Ichthyol-Gichtpapier, vorzügl. und billigst.
Pyrophosphors. Eisenwasser, kohlensaur. Brom-, Lithion-, Salicylnatron-, Bitterwasser u. s. w. stellt billigst dar u. empfiehlt
Berka a/Ilm. **C. A. Lincke.**

C. Flick, Apotheker, Caub a. Rh.
empfiehlt:
garantiert reine **Rheinweine** (weifse und rote) zu 60 ₰ bis 2 ℳ p. Lit. u. 85 ₰ bis 2,40 ℳ p. Fl. Kleinster Versand in Fässern 25 Lit., in Kisten 12 Fl. Preisliste kostenfrei. — Ferner **Blutegel** zu bekannten Preisen. [7]

[18] **Tabellen zur qualitativen Analyse.**
Im Anschlufs a. d. **Handbuch der analyt. Chemie.**
Von **Prof. Dr. A. Classen** in Aachen.
Zweite verb. Aufl. In Leinwand gebunden M. 2,40.
(Soeben erschienen im Verlag von **Ferdinand Enke** in Stuttgart.)

ARCHIV DER PHARMACIE.

26. Band, 7. Heft.

A. Originalmitteilungen.

Über Wrightin und Oxywrightin.

Von Dr. Herm. Warnecke, Apotheker.

(Schlufs.)

II. Oxywrightin.

Nachdem ich die reduzierende Einwirkung des sauerstofffreien Alkaloides Wrightin auf Jodsäure an einer kleinen Probe im Reagenzgläschen erkannt, erhielt ich nach dem Ausschütteln des Jods mit Chloroform auf Zusatz von Ammoniak zu der farblosen Flüssigkeit einen dichten, weifsen Niederschlag, der unter dem Mikroskop betrachtet aus derben, nadelförmigen, zu Büscheln vereinigten Krystallen bestand und stark alkalische Reaktion zeigte. Der vom Wrightin-Niederschlage so differente Charakter dieses Produktes, nicht minder seine abweichenden Lösungsverhältnisse und Reaktionen veranlafsten mich, diesen Körper in gröfserer Menge darzustellen und genauer zu studieren. Derselbe erwies sich als Oxydationsprodukt des Wrightins und ist von mir mit dem Namen Oxywrightin belegt. Zur Darstellung des Oxywrightins wurden 10 g Wrightin in 100 g 5 proz. Schwefelsäure gelöst, mit einer Lösung von 5 g Kaliumjodat in 150 g Wasser versetzt und an einem dunkeln Orte stehen gelassen.

Das innerhalb 24 Stunden ausgeschiedene Jod wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und die farblose, wässerige Flüssigkeit vorsichtig mit Ammoniak versetzt. Erst nach einigen Minuten, namentlich an den mit dem Glasstabe geriebenen Stellen des Becherglases, begann die Abscheidung des krystallinischen Niederschlages, vollständig und schnell auf Zusatz von reichlich konz. Ammoniak. Der auf einem Filter gesammelte und mit Wasser vollkommen ausgewaschene Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei gelinder Wärme ungefähr das Gewicht

des in Arbeit genommenen Wrightins zeigte, wurde in 800 g kochenden Äthylalkohols gelöst. Auf Zusatz eines doppelten Volumens Wasser zu der filtrierten, alkoholischen Lösung fiel das Oxywrightin innerhalb weniger Stunden in farblosen Krystallen aus. Dieselben wurden gesammelt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Der Versuch einer Oxydation des Wrightins in schwach ammoniakalischer Flüssigkeit durch Kaliumpermanganat, Ferricyankalium und den atmosphärischen Sauerstoff, Kaliumpermanganat wurde auch in essigsaurer Lösung angewandt, blieb ohne Erfolg.

Das Alkaloid Oxywrightin bildet farblose, derbere Krystallnadeln als das Wrightin, von stark alkalischer Reaktion und bitterem Geschmack, welche wasserfrei krystallisieren und erst bei längerem Erwärmen auf 100° C. gelblich werden. Erhitzt man dasselbe über 100° hinaus langsam weiter, so wird es dunkler und dunkler und schmilzt bei 294° C. (uncor.) zu einer braunen Flüssigkeit. Erhitzt man dagegen schnell im Reagenzrohre über freier Flamme, so erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, welche weifse, sich schnell krystallinisch verdichtende Dämpfe bildet und beim Erkalten zu langen, derben Krystallen erstarrt. In Säuren ist das Alkaloid leicht löslich, schwer in Schwefelkohlenstoff, Äthylalkohol, Chloroform, Benzol und Amylalkohol, sehr schwer in Wasser, Äther und Petroleumäther. In Methylalkohol ist es leichter löslich als in Äthylalkohol, besonders in zugeschmolzenen Röhren unter starkem Druck, und kann daher auf diese Weise leicht umkrystallisiert werden. Bemerkenswert ist das Verhalten des Oxywrightins zu Phenolphtaleïn. Nach Flückiger[1]) unterscheiden sich die Alkaloide Atropin und Hyoscyamin von den anderen dadurch, dafs sie stärker alkalische Wirkung besitzen, z. B. Phenolphtaleïn röten. Diese Eigenschaft teilt das Oxywrightin in hohem Mafse mit Atropin und Hyoscyamin, in weit geringerem Grade das Wrightin. Setzt man einer Lösung von 1 mg Oxywrightin in 1 ccm absolutem Alkohol einige Tropfen einer verdünnten alkoholischen Lösung von Phenolphtaleïn hinzu, dann ein gleiches Volumen Wasser, so färbt sich die anfangs farblose Flüssigkeit intensiv purpurrot. Läfst man einige Tropfen der alkoholischen Lösung des Oxywrightins auf Phenolphtaleïnpapier verdunsten,

---

[1]) Pharm. Journ. and Transact. 1886, p. 601. The Tests for Atropine.

so bemerkt man kaum eine Veränderung des Papiers, auf Zusatz von einem oder zwei Tropfen Wasser jedoch stark purpurrote Färbung.

Nach der Elementaranalyse des reinen Alkaloides sowohl als des Methyloxywrightinjodids müssen wir dieses Oxywrightin als ein konstantes Gemisch aus 4 Mol. $C_{12}H_{21}NO$ und 1 Mol. $C_{12}H_{19}NO_2$ ansehen. Seine Salze leiten sich jedoch viel besser von der Formel $C_{12}H_{21}NO$ ab, zumal das durch ein hohes Krystallisationsvermögen ausgezeichnete schwefelsaure und oxalsaure Salz, in welchen wir vielleicht ein Mittel zur Trennung beider Alkaloide finden. Die mir zur Verfügung stehenden geringen Mengen des kostbaren Materials gestatten indes vorläufig diesen Versuch nicht.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Oxywrightins ergab:

1.	für 0,3656 g Substanz	CO_2	0,9732 g	entspr.	C	72,59	Proz.,
		H_2O	0,3513 g	„	H	10,68	„
2.	für 0,3172 g „	CO_2	0,8434 g	„	C	72,51	„
		H_2O	0,3031 g	„	H	10,62	„
3.	für 0,4154 g „	N	25,4 ccm	„	N	7,239	„
			bei 12° C. und 758 mm B.,				
4.	für 0,4146 g „	N	26,1 ccm	entspr.	N	7,31	„
			bei 14,5° C. und 752 mm B.				

Berechnet für 4 $C_{12}H_{21}NO$ 1 $C_{12}H_{19}NO_2$			Gefunden: I.	II.	
C_{60}	= 718,20	= 72,765 Proz.,	72,59	72,51	Proz.,
H_{103}	= 103,00	= 10,436 „	10,68	10,62	„
N_5	= 70,05	= 7,097 „	7,239	7,31	„
O_6	= 95,76	= 9,702 „	—	—	
	987,01	100,000			

Oxywrightin-Platindoppelsalz,

$(C_{12}H_{21}NO . HCl)_2 . PtCl_4, 3 H_2O = 851,62.$

Eine Lösung von Oxywrightin in verdünnter Salzsäure wurde mit Platinchlorid im Überschufs versetzt. Es entstand sogleich kein Niederschlag, erst nach einer halben Stunde begann die Bildung orangeroter, wohlausgebildeter Einzelkrystalle, die nach 12 Stunden gesammelt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Beim Reiben der Wandungen des Becherglases mit dem Glasstabe fiel das Platin-

doppelsalz hingegen sofort als schweres, krystallinisches Pulver aus. Dasselbe konnte aus kochendem Wasser umkrystallisiert werden.

Krystallwasserbestimmung: 0,4562 g lufttrockener Substanz verloren nach längerem Erwärmen bei 100° C. 0,0282 g Wasser = 6,18 Proz.

Berechnet:	Gefunden:
6,33 Proz.	6,18 Proz.

Platinbestimmung: 0,3810 g wasserfreie Substanz hinterließen beim Glühen im Porzellantiegel 0,0926 g Platin = 24,30 Proz.

Berechnet:	Gefunden:
24,36 Proz.	24,30 Proz.

Salzsaures Oxywrightin,

$C_{12}H_{21}NO . HCl = 230,98.$

Aus einer Lösung von Oxywrightin in Alkohol und Salzsäure fällte Äther das salzsaure Salz als weißes, aus mikroskopisch kleinen Blättchen bestehendes Pulver, welches auf einem Filter gesammelt, mit Äther ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Salzsäurebestimmung: 0,3652 g bei 60° C. getrockneter Substanz lieferten 0,2246 g Chlorsilber, entsprechend 0,057112 g Salzsäure = 15,64 Proz.

Berechnet:	Gefunden:
15,746 Proz.	15,64 Proz.

Salpetersaures Oxywrightin,

$C_{12}H_{21}NO . HNO_3 = 257,5.$

Das salpetersaure Salz bildet, wie das salzsaure, weiße, mikroskopisch kleine Blättchen, die aus der Lösung von Oxywrightin in Alkohol und Salpetersäure durch Äther gefällt wurden.

Schwefelsaures Oxywrightin,

$(C_{12}H_{21}NO)_2 . H_2SO_4, 3^1/_2 H_2O = 549,90.$

Eine Auflösung von Oxywrightin in wenig Wasser und verdünnter Schwefelsäure in geringem Überschuß wurde mit dem zehnfachen Volumen absoluten Alkohols versetzt und stehen gelassen. Das schwefelsaure Salz schied sich innerhalb 24 Stunden in Form großer, farbloser Krystallnadeln ab, beim Rühren mit einem Glasstabe sofort als dichtes Krystall-

mehl. Dasselbe wurde gesammelt, mit Alkohol gewaschen und lufttrocken gemacht. Bei längerem Erwärmen auf 60° C. und über Schwefelsäure blieben die Krystalle unverändert, erst bei 100° C. zerfielen dieselben unter Austritt des Krystallwassers zu einem schwach gelblichen Pulver.

Krystallwasserbestimmung: 0,3743 g lufttrockener Substanz verloren bei längerem Erwärmen auf 100° C. 0,0430 g Wasser = 11,48 Proz.

Berechnet:	Gefunden:
11,43 Proz.	11,48 Proz.

Schwefelsäurebestimmung:

I. 0,4923 g der wasserfreien Substanz lieferten 0,2382 g Baryumsulfat, entsprechend 0,100166 g Schwefelsäure = 20,346 Proz.

II. 0,5026 g desgl. gaben 0,2441 g Baryumsulfat, entsprechend 0,102647 g Schwefelsäure = 20,42 Proz.

Berechnet:	Gefunden:	
20,086 Proz.	I. 20,346 Proz.	II. 20,42 Proz.

Oxalsaures Oxywrightin,

$$(C_{12}H_{21}NO)_2 . H_2C_2O_4, \ 3\,H_2O = 532,88.$$

Das oxalsaure Salz kann als dichtes, weifses Krystallmehl oder in Form kurzer, wasserheller Krystallnadeln in der für das schwefelsaure Salz beschriebenen Weise erhalten werden. Bei längerem Erwärmen auf 100° C. verliert dasselbe sein Krystallwasser und zerfällt zu einem gelblichen Pulver, über Schwefelsäure oder bei 60° C. bleibt es unverändert.

Krystallwasserbestimmung: 0,2756 g lufttrockener Substanz verloren bei längerem Erwärmen auf 100° C. 0,0280 g Wasser = 10,16 Proz.

Berechnet:	Gefunden:
10,11 Proz.	10,16 Proz.

Oxalsäurebestimmung: 0,2205 g wasserfreier Substanz wurden in essigsaurer Lösung durch Calciumchlorid heifs gefällt. Das abgeschiedene Calciumoxalat lieferte nach Behandlung mit Schwefelsäure und schwachem Glühen 0,0614 g Calciumsulfat, entsprechend 0,0406166 g Oxalsäure = 18,42 Proz.

Berechnet:	Gefunden:
18,74 Proz.	18,42 Proz.

Methyloxywrightinjodid,

$4\ C_{12}H_{21}NO \cdot CH_3J$

$1\ C_{12}H_{19}NO_2 \cdot CH_3J.$

Oxywrightin wurde in einer Glasröhre mit der sechsfachen Menge Methylalkohols vermischt und ein dem angewandten Oxywrightin gleiches Gewicht Methyljodid, also etwas mehr als gleiche Moleküle (berechnet auf 1 Teil Oxywrightin 0,7168 g Methyljodid), in einem offenen Glasröhrchen hinzugebracht. Nach dem Zuschmelzen wurde die Röhre eine Stunde bei 100° C. im Luft- oder Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten zeigten sich in der ganzen Glasröhre farblose, seideglänzende, breite Krystallblättchen (rhombische Tafeln), die durch Absaugen mittelst der Wasserstrahlpumpe von der schwach gelblichen Mutterlauge getrennt und mit Methylalkohol gewaschen wurden. Das so erhaltene Methyloxywrightinjodid löste sich reichlich in kochendem Methylalkohol auf und schied sich beim Erkalten der filtrierten Lösung in noch reinerer Form ab. Aus den nur schwach gelb gefärbten Mutterlaugen konnten bei langsamem Verdunsten an der Luft Krystalle von Erbsengröfse erhalten werden.

Behandelt man Oxywrightin mit Methyljodid in grofsem Überschufs, so ist das Produkt stark gelb bis braun gefärbt, ebenso die Mutterlauge, und kann durch Umkrystallisieren nur schwer gereinigt werden.

Die Analyse des über Schwefelsäure im Dunkeln getrockneten Methyloxywrightinjodids ergab beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupfer- und Silberspirale:

1. für 0,4548 g Substanz	CO_2 0,7619 g	entspr.	C	45,69 Proz.
	H_2O 0,2930 g	„	H	7,16 „
2. für 0,5886 g „	N 24 ccm	„	N	4,43 „

bei 25° C. und 741 mm B.

Jodbestimmung: 0,2323 g Substanz lieferten 0,1614 g Jodsilber, entsprechend 0,0872056 g Jod = 37,54 Proz.

Berechnet für $4\ C_{12}H_{21}NO \cdot CH_3J$ $1\ C_{12}H_{19}NO_2 \cdot CH_3J$			Gefunden:
C_{65}	= 778,05	= 45,915 Proz.	45,69 Proz.
H_{118}	= 118,00	= 6,963 „	7,16 „
N_5	= 70,05	= 4,134 „	4,43 „
O_6	= 95,76	= 5,651 „	—
J_5	= 632,70	= 37,337 „	37,54 „
	1694,56	100,000	

Die Anlagerung von Äthyljodid an das Oxywrightin gelang nur unvollkommen.

Methyloxywrightinhydroxyd.

Methyloxywrightinjodid wurde in wässeriger, konzentrierter Lösung mit einer genau berechneten Menge frisch gefällten Silberoxyds in geringem Überschufs unter Umrühren versetzt. Augenblicklich wurde dasselbe unter Bildung von Jodsilber in die Hydroxylbase umgesetzt. Die von Jodsilber und überschüssigem Silberoxyd abfiltrierte, farblose, wässerige, schwach nach Trimethylamin riechende Lösung des Methyloxywrightinhydroxyds schmeckte intensiv bitter, reagierte stark alkalisch, färbte Cochenillepapier intensiv violett, Phenolphtaleïnpapier intensiv rot und fällte Ferrihydrat, Magnesium- und Calciumhydroxyd aus den entsprechenden Salzlösungen. Dieselbe hinterliefs beim Verdunsten über Schwefelsäure die Base als farblose, strahlig krystallinische, sehr hygroskopische Masse, welche sich nach längerem Stehen gelb färbte und gummiartig wurde. Aus der alkoholischen Lösung fällte Äther und Petroleumäther dieselbe in öligen Tropfen, Benzol nicht. Platinchlorid erzeugte in der schwach salzsauren, verdünnten, wässerigen Lösung nicht sofort, erst beim Reiben des Glases einen krystallinischen, orangegelben Niederschlag.

Methyloxywrightinhydroxyd-Platindoppelsalz,

$$(C_{12}H_{21}NO \,.\, CH_3Cl)_2 \,.\, PtCl_4 = 825{,}68.$$

Die gelbliche Lösung des Methyloxywrightinhydroxyds in Wasser wurde mit Salzsäure neutralisiert und mit Platinchlorid gefällt, der anfangs voluminöse, bald krystallinisch werdende, orangegelbe Niederschlag sofort abgesaugt, ausgewaschen, in Wasser verteilt und heifs durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die von Platinsulfid durch Filtration getrennte und von Schwefelwasserstoff durch Erwärmen befreite Lösung des Methyloxywrightinchlorids war vollkommen farblos. Beim Verdunsten einiger Tröpfchen über Schwefelsäure hinterblieb das Salz in zarten, weifsen Krystallnadeln.

Dasselbe schied sich aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Äther in öligen Tropfen ab, die nach längerer Zeit krystallinisch wurden. Die gebräuchlichsten Gruppenreagentien erzeugten in der verdünnten, schwach salzsauren, wässerigen Lösung Niederschläge, Gerbsäure nur

in stark saurer Flüssigkeit, der Niederschlag löste sich auf Zusatz von Wasser wieder auf.

Versetzt man die farblose, wässerige Lösung des Methyloxywrightinchlorids mit etwas konzentrierter Salzsäure und Platinchlorid, so scheidet sich in kurzer Zeit das Platindoppelsalz in orangeroten, blätterigen Krystallen ab. Dasselbe ist in Wasser absolut unlöslich, enthält kein Krystallwasser und zersetzt sich schon bei längerem Erwärmen auf 60° C.

Platinbestimmung: 0,5920 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz hinterliefsen beim Glühen im Porzellantiegel 0,1397 g Platin = 23,598 Proz.

Berechnet	Gefunden
23,53 Proz.	23,598 Proz.

Das Platindoppelsalz leitet sich somit von dem Methyloxywrightinhydroxyd der Formel $C_{12}H_{21}NO \cdot CH_3 \cdot OH$ ab.

Das Oxywrightin ist durch die Darstellung des Methyloxywrightinjodids und der entsprechenden Hydroxylbase als tertiäre oder Nitrilbase charakterisiert.

Verhalten des Oxywrightins zu Gruppenreagentien.

Folgende Gruppenreagentien bewirken in stark salzsaurer Lösung des Oxywrightins Niederschläge:

Phosphormolybdänsäure: gelb, flockig,
Phosphorwolframsäure: weifs, flockig,
Kaliumquecksilberjodid: blafsgelb, flockig,
Kaliumwismutjodid: rotbraun, flockig,
Jodjodkalium: dunkelbraun, flockig,
Kaliumcadmiumjodid: schmutzig gelb, anfangs flockig, nach einiger Zeit rotbraun und krystallinisch,
Pikrinsäure: goldgelb, krystallinisch,
Gerbsäure: schmutzig weifs, flockig; Niederschlag ist in Essigsäure löslich.

In schwach salzsaurer Lösung gibt:

Quecksilberchlorid einen schwachen, weifsen Niederschlag,
Goldchlorid einen gelben flockigen Niederschlag,
Ferrocyankalium und Kaliumpyrochromat fällen Oxywrightin nicht.

Identitätsreaktionen des Oxywrightins.

1. Die farblose Lösung des Oxywrightins in acht Tropfen konzentrierter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure rein goldgelb, die Färbung nimmt allmählich an Intensität zu. Fügt man nur eine Spur konzentrierter Salpetersäure hinzu, so geht die anfangs goldgelbe Färbung in eine orangerote über.

Die Grenze dieser Reaktion liegt bei $^1/_{10}$ mg.

2. a) Die Lösung von Oxywrightin in acht Tropfen konzentrierter Schwefelsäure wird beim Erwärmen auf 90 bis 100° C. gelb, dann allmählich durchweg violettrot, am Rande schwach rosenrot.

b) Nimmt man dagegen nur zwei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und erwärmt, so geht die gelbe Farbe in eine intensiv rosenrote über.

Letztere Reaktion ist bei $^1/_{1000}$ mg noch deutlich wahrzunehmen und die für das Oxywrightin charakteristischste. Sie gestattet sogar, in ihren unter a) und b) genannten Modifikationen Oxywrightin und Wrightin mit voller Sicherheit neben einander zu erkennen, wie ich am Schlusse dieser Arbeit zeigen werde.

3. Die Anreibung von Oxywrightin mit zwei Tropfen der früher offizinellen Natriumhypochloritlösung wird auf Zusatz von acht Tropfen konzentrierter Schwefelsäure nach dem Umrühren momentan gelb, dann dauernd orangegelb, nach einer Stunde mifsfarben.

4. Die Lösung von Oxywrightin in acht Tropfen konzentrierter Schwefelsäure wird auf Zusatz einer Spur Kaliumchlorat dauernd orangerot.

5. Läfst man die alkoholische Lösung von Oxywrightin in einer Porzellanschale abdunsten, übergiefst den Rückstand mit 2 bis 3 ccm Wasser und fügt konzentrierte Schwefelsäure in schlankem Strahle hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit vom Grunde auf gelb, allmählich goldgelb, nach 24 Stunden ein wenig grünlich, auf Zusatz von einem Tropfen Natriumhypochloritlösung orangerot.

Veränderung des Wrightins im tierischen Organismus.

Da die Vermutung nahe lag, dafs innerhalb des tierischen Organismus eine Oxydation des Wrightins zu Oxywrightin stattfände, stellte ich folgende Versuche an:

A. Bei Fleischfressern.

Wenn Hunden Wrightin in geringer Menge (0,01 bis 0,02 g) unter die Haut gespritzt wird, so erscheint dasselbe im Harn als Oxywrightin. Zum Belege dient folgendes Experiment:

Einem jungen, männlichen Hunde wurden 0,01 g, nach 3 Tagen 0,02 g salzsaures Wrightin in wässeriger Lösung unter die Rückenhaut appliziert, ohne dafs eine Veränderung im Befinden wahrzunehmen war. Der nach jeder Injektion innerhalb 24 Stunden gelassene, saure Harn wurde in Quantitäten von 220 g und 370 g gesammelt und getrennt nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure vorsichtig auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingedampft. Nach dem Erkalten wurde der Rückstand mit Alkohol versetzt, die klare Flüssigkeit durch Filtration von dem Niederschlage getrennt und durch Destillation, schliefslich in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter Zusatz von Wasser von Alkohol befreit. Der salzsaure, wässerige Rückstand wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht und heifs mit Amylalkohol ausgeschüttelt, letzterer nach dem Erkalten filtriert und mit salzsaurem Wasser extrahiert. Dasselbe wurde von dem darin gelösten Amylalkohol durch Destillation getrennt (der Amylalkohol geht zuerst über), mit Ammoniak alkalisiert und mit Canadol, dann mit reinem Benzol geschüttelt. Die über Pottasche getrockneten und filtrierten Ausschüttelungen wurden je auf 3 Uhrgläschen freiwillig verdunsten gelassen, die Rückstände auf Wrightin und Oxywrightin untersucht.

1. Probe wurde, mit 8 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure angerieben, auf Zusatz von konz. Salpetersäure goldgelb.

2. Probe wurde, mit 8 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure angerieben, beim Erwärmen auf 90 bis 100° C. gelb, dann violett.

3. Probe wurde, mit 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure angerieben, beim Erwärmen gelb, dann rosenrot.

Durch das Ausbleiben der für das Wrightin charakteristischen Grünfärbung in Probe 2 und das Auftreten der Rosafärbung in Probe 3 konnte mit voller Sicherheit nur Oxywrightin konstatiert werden. Wurden dagegen einem Hunde nur etwas grössere Mengen, 0,04 bis 0,06 g salzsaures Wrightin, subcutan beigebracht, so konnten in dem innerhalb 24 Stunden gesammelten Harn Oxywrightin und Wrightin nachgewiesen werden.

Die quantitative Bestimmung beider Alkaloide in 325 g Harn, welche nach Applikation von 0,06 g salzsauren Wrightins gesammelt

waren, ergab aus Canadol- und Benzol-Ausschüttelung 0,0134 g Gesamtrückstand. Die Salpetersäure-Probe liefs Spuren von Wrightin an der sich allmählich ausbildenden, schwachen Grünfärbung erkennen. Beim Anreiben und Erwärmen einer Probe mit 8 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure trat die für das Wrightin charakteristische intensiv grüne, auf Wasserzusatz blaue Färbung ein. Bei Behandlung mit 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hingegen liefs die eintretende Rosafärbung das Oxywrightin erkennen.

Eine vollkommene Trennung beider Alkaloide gelang nicht, da Oxywrightin sich in Canadol immerhin spurenweise löst; die Benzolrückstände zeigten die Reaktionen des Oxywrightins am deutlichsten.

Im Organismus der Fleischfresser wird, wenn wenig Wrightin gereicht ist, dasselbe als Oxywrightin im Harn ausgeschieden, bei gröfserer Menge dagegen neben Oxywrightin auch Wrightin.

Bei Katzen, welchen kleine Mengen Wrightin als salzsaures Salz in den Konjunktivalsack gebracht werden, bewirkt dasselbe keine Dilatation der Pupille, erscheint aber im Harn als Oxywrightin. Oxywrightin bewirkt, unter gleichen Umständen in den Konjunktivalsack gebracht, ebenfalls keine Pupillenerweiterung und geht als solches in den Harn über.

B. Versuche an Pflanzenfressern.

Einem männlichen, ausgewachsenen Kaninchen wurden 0,04 g salzsaures Wrightin unter die Rückenhaut gespritzt. Der während 24 Stunden gesammelte Harn von stark alkalischer Reaktion enthielt nur Oxywrightin, ebenso konnte in dem Kote, der bei 60° C. getrocknet, gepulvert und mit salzsäurehaltigem Alkohol extrahiert, dann in früher besprochener Weise untersucht wurde, nur Oxywrightin nachgewiesen werden.

Das Wrightin aus der ostindischen Wrightia antidysenterica R. Br. und der westafrikanischen Holarrhena Africana D. C. ist eins der wenigen rein dargestellten Alkaloide der Familie der Apocynaceae und das einzige sauerstofffreie, feste Alkaloid, das hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung und der seiner Salze, sowie hinsichtlich seiner physiologischen Wirkung eingehend geprüft ist.

Übersicht der in der vorliegenden Abhandlung dargestellten Körper.

1. Wrightin, $C_{24}H_{40}N_2$.
2. Wrightin-Platindoppelsalz, $C_{24}H_{40}N_2(HCl)_2 . PtCl_4$.
3. Salzsaures Wrightin, $C_{24}H_{40}N_2(HCl)_2$.
4. Salpetersaures Wrightin, $C_{24}H_{40}N_2(HNO_3)_2$.
5. Oxalsaures Wrightin, $C_{24}H_{40}N_2 . C_2H_2O_4$.
6. Oxywrightin $\left\{ \begin{array}{l} 4\,C_{12}H_{21}NO \\ 1\,C_{12}H_{19}NO_2. \end{array} \right.$
7. Oxywrightin-Platindoppelsalz, $(C_{12}H_{21}NO . HCl)_2 . PtCl_4, 3H_2O$.
8. Salzsaures Oxywrightin, $C_{12}H_{21}NO . HCl$.
9. Salpetersaures Oxywrightin, $C_{12}H_{21}NO . HNO_3$.
10. Schwefelsaures Oxywrightin, $(C_{12}H_{21}NO)_2 . H_2SO_4$, $3^1/_2\,H_2O$.
11. Oxalsaures Oxywrightin, $(C_{12}H_{21}NO)_2 . H_2C_2O_4$, $3\,H_2O$.
12. Methyloxywrightinjodid $\left\{ \begin{array}{l} 4\,C_{12}H_{21}NO . CH_3J \\ 1\,C_{12}H_{19}NO_2 . CH_3J. \end{array} \right.$
13. Methyloxywrightinhydroxyd, $C_{12}H_{21}NO . CH_3OH$.
14. Methyloxywrightinchlorid, $C_{12}H_{21}NO . CH_3Cl$.
15. Methyloxywrightinhydroxyd-Platindoppelsalz, $(C_{12}H_{21}NO . CH_3Cl)_2 . PtCl_4$.

Mitteilung aus dem Gebiete der Gesundheitspflege.

Von E. Reichardt in Jena.

Untersuchungen von Wein.

Die Methoden der Bestimmungen der einzelnen Bestandteile sind die üblichen, namentlich von der Kommission des kaiserlichen Gesundheitsamtes empfohlenen, so auch diejenigen des Glycerins.

Durch besondere Freundlichkeit erhielt ich zu wiederholter Prüfung einen Originalwein aus Dalmatien, unmittelbar von dem Weinbauer bezogen.

Dieser Rotwein gab die gewöhnlichen Reaktionen des Rotweinfarbstoffes nebst dem bei südlichen Weinen wiederholt beobachteten, etwas abweichenden optischen Verhalten; eine weitere Erklärung konnte jedoch

auch hier nicht gefunden werden. Jedenfalls waren Anilinfarbstoffe und überhaupt fremde Farbstoffe mit erkennbaren Reaktionen nicht anwesend.

Die Untersuchung ergab in 100 ccm nach Grammen:

Alkohol	Extrakt	Asche	Glycerin	Säure	Flüchtige Säure	Spez. Gewicht
			Jahrgang 1884.			
9,65	2,70	0,236	0,614	0,54	0,025	?
			Jahrgang 1885.			
9,93	2,42	0,254	0,690	0,57	0,082	0,9925.
			Jahrgang 1886.			
9,75	2,812	0,268	0,532	0,65	0,047	0,9965.
			II. Sendung.			
9,75	2,812	0,268	0,614	0,65	0,047	0,9960.

Die Übereinstimmung der verschiedenen Jahrgänge ist eine solche, wie man sie wohl bei Lagen erwarten kann, welche keinen so nachteiligen Schwankungen der Reifezeit ausgesetzt sind.

Das Verhältnis von Extrakt und Asche ist dem gewöhnlichen entsprechend.

Das Verhältnis von Alkohol und Glycerin ist

bei Jahrgang 1884 = 100 : 6,4,
„ „ 1885 = 100 : 6,95,
„ „ 1886 = 100 : 5,45,
„ „ „ II. = 100 : 6,30,

bleibt also etwas unter der angenommenen Verhältniszahl von 100 : 7, jedoch hebt sich das alsbald bei dem Älterwerden des Weines.

Die Jahrgänge lagerten hier noch länger auf dem Fafs und so ergaben die beiden ersten Sorten:

Alkohol	Extrakt	Asche	Glycerin	Säure	Flüchtige Säure	Spez. Gewicht
			1884er nach 2 Jahren.			
10,23	2,362	0,242	0,710	0,563	0,030	0,9955.
			Erste Untersuchung.			
9,65	2,70	0,236	0,614	0,540	0,025	?
			1885er nach 1 Jahr.			
10,05	2,323	0,248	0,7944	0,625	0,031	0,9925.
			Erste Untersuchung.			
9,926	2,42	0,254	0,69	0,570	0,082	0,9955,

Das Verhältnis von Alkohol zu Glycerin stellt sich nunmehr

bei Jahrgang 1884 = 100 : 7,0,
„ „ 1885 = 100 : 7,9.

Das längere Lagern hat bei beiden Proben das Extrakt vermindert, dagegen Asche, Alkohol, Glycerin und Säure erhöht.

Die Aschen reagierten stets stark alkalisch und enthielten Schwefelsäure in Prozenten:

1884 = 0,020,
1885 = 0,022,

welche Mengen auch bei der zweiten Untersuchung wieder erhalten wurden. Zucker war niemals nachweisbar.

Ein Weifswein aus Württemberg wurde als reiner Naturwein des Jahrganges 1884 bezeichnet und das Liter mit 35 bis 40 Pf. angeboten. Der Geschmack war entschieden sauer. Die Untersuchung ergab:

Alkohol	Extrakt	Asche	Glycerin	Säure	Flücht. Säure	Spez. Gew.	Alkohol : Glycerin = 100:
6,20	1,540	0,175	0,45	0,690	0,067	0,9975	7,39.

Die Asche reagierte stark alkalisch:

Schwefelsäure = 0,041, Kali = 0,098, Chlor = 0,0025.

Nach Preis und Mischung war es wohl ein mit Wasser erzielter Nachwein.

Jenaer Weine.

Im Jahre 1878 war von sehr reifen Trauben Saft ohne alle Pressung ausgelaufen und für sich gegoren worden. Es wurden in dem ausgegorenen Weine nach Jahresfrist gefunden:

Alkohol	Extrakt	Asche	Glycerin	Säure	Flücht. Säure	Alkohol : Glycerin = 100:
7,21	1,50	0,37	0,40	0,48	0,013	5,55.

Vielleicht erzeugten sich noch weiter diese Bestandteile und erreichten dann, wie bei dem Dalmatiner Wein, das gewöhnliche Verhältnis; man sieht, wie wenig sogenanntes Extrakt zurückbleibt, wenn der Most ohne Pressung bereitet wird, auch die Säuremenge ist sehr gering.

Ein anderer Most vom Jahrgang 1885 wurde gallisiert, so dafs nach Rechnung der Säuregehalt 5 bis 6 für Tausend betrug, der Zuckergehalt 19 bis 20 für Hundert. Der ein Jahr alte Wein ergab:

Alkohol	Extrakt	Asche	Glycerin	Säure	Flücht. Säure	Spez. Gewicht
9,15	1,87	0,17	0,62	0,577	0,030	0,9935.

Ferner wurden noch 0,33 Proz. Zucker gefunden, die Gärung war demnach noch nicht beendet. Alkohol : Glycerin = 100:6,88.

Rotwein von 1885.

Alkohol	Extrakt	Asche	Glycerin	Säure	Flücht. Säure
7,80	1,52	0,248	0,62	0,488	0,081.

Die geringe Menge Extrakt wie Säure beweisen starke Verdünnung mit Wasser und jedenfalls nur geringen oder gar keinen Zusatz von Zucker, nach hiesigen Verhältnissen beurteilt.

Andere deutsche Weine.

Alkohol	Extrakt	Asche	Glycerin	Säure	Flücht. Säure	Spez. Gew.	Alkohol : Glycerin = 100 :
			1. Rheingau, à Liter 1,50 Mk.				
9,25	1,954	0,145	I. 0,652 II. 0,658	0,660	0,020	0,992	7,1.
			2. Rheinhessen, à Liter 1,10 Mk.				
9,43	2,395	0,221	I. 0,6754 II. 0,6752	0,751	0,008	0,9958	7,1.
			3. Bayerische Pfalz, à Liter 0,85 Mark.				
8,5	1,810	0,180	I. 0,666 II. 0,667	0,666	0,060	0,9960	7,8.

Von sämtlichen drei Proben reagierte die Asche stark alkalisch und enthielt an Schwefelsäure: 1. 0,017, 2. 0,056, 3. 0,043.

Alkohol	Extrakt	Asche	Glycerin	Säure	Flücht. Säure	Spez. Gew.	Alkohol : Glycerin = 100 :
			4. Nahewein, Jahrgang 1884.				
6,25	1,608	0,207	0,449	0,535	0,028	0,9960	7,1.
			Moselweine, Jahrgang 1885.				
			5. Brauneberger.				
9,40	1,820	0,157	I. 0,502 II. 0,518	0,627	—	—	5,5.
			6. Zeltinger.				
7,78	1,43	0,144	0,389	0,531	0,062	—	5,0.
			7. Josephshöfer.				
10,62	2,10	0,144	0,754	0,564	0,062	0,992	7,1.

Die Aschen reagierten stark alkalisch; Schwefelsäure bei 5 = 0,037, bei 6 = 0,027, bei 7 = 0,027. Diese Weine sind jedenfalls gallisiert oder spritisiert und wurden auch als solche zugestanden.

Apfelwein.

Mit diesem Namen bezeichnet, gelangte eine Probe zur Untersuchung gleichzeitig mit einer zweiten, als Traubenwein benannten. Die Untersuchung ergab:

Äpfelwein.

Alkohol	Extrakt	Asche	Glycerin	Säure	Flücht. Säure	Spez. Gew.
4,40	2,006	0,286	0,502	0,450	0,009	1,005.

Traubenwein.

5,70	3,512	0,263	0,676	0,547	0,030	1,004.

Beide Weine sind zweifellos desselben Ursprungs und stimmen mit den bekannten Analysen von Äpfelwein gut überein. Der sog. Traubenwein enthielt noch aufserdem 0,575 g Zucker, der Äpfelwein nur 0,080 g. Das Verhältnis von Alkohol : Glycerin ist bei dem Äpfelwein wie 100 zu 11,4, bei dem sog. Traubenwein zu 11,8.

Kayser fand in selbst zubereitetem Äpfelwein 0,680 g Glycerin, Fresenius und Borgmann bei Äpfel- und Beerenwein, gleichfalls selbst bereitet, nur 0,39 und 0,37 (König, menschliche Nahrungsmittel, 2. Aufl., Bd. II, p. 586).

Die Säure ist bei den Proben auf Weinsäure berechnet, die flüchtige auf Essigsäure.

Der Traubenwein polarisierte 2,5° rechts, Ventzke-Soleil, der Äpfelwein 0.

Rotweine.

Aufser den zuerst mitgeteilten Analysen der Dalmatiner Weine, welche den Einflufs des Lagerns deutlich erkennen lassen, mögen noch einige andere, der Untersuchung unterworfene, Erwähnung finden.

Afsmannshäuser.

	Alkohol	Extrakt	Asche	Glycerin	Säure	Flücht. Säure	Spez. Gew.	Alkohol : Glycerin = 100 :
	7,50	1,77	0,206	0,551	0,495	0,088	0,9960	7,3.

Alkohol-Glycerinzahl = 7,3.

Der Geschmack war entsprechend, jedoch scheint der Wein etwas verdünnt zu sein.

Bordeauxweine, unmittelbar bezogen.

	7,50	2,56	0,306	0,723	0,594	0,056	—	9,7.

Jahrgang 1884.

I.	8,29	2,23	0,312	0,573	0,60	0,039	—	7,0.
II.	8,50	2,26	0,337	0,563	0,60	0,020	—	6,6.
III.	7,75	2,09	0,219	0,663	0,675	0,192	—	8,55.

St. Estèphe. Jahrgang 1884.

I.	9,14	2,58	0,242	0,599	0,536	0,036	0,9941	6,55.
II.	7,90	2,122	0,240	0,467	0,630	0,060	0,9965	5,91.

Gefälschte Weine.

Von befreundeter Hand kam mir ein Wein zu, mit der Bezeichnung: Rüdesheimer Bergauslese, mit schönem Bilde, aber ohne Namen des Verkäufers. Derselbe war von weingelber Farbe, annähernd gutem Bouquet, aber äufserst süfs gegenüber den aus besten Quellen bezogenen.

100 ccm ergaben in Grammen:

Alkohol	Extrakt	Asche	Glycerin	Säure	Flücht. Säure	Alkohol: Glycerin = 100:
10,08	3,787	0,202	I. 2,41	0,474	0,039	26,0
			II. 2,62			

Der süfse Geschmack war demnach durch Glycerin hervorgerufen, gegen 2 g für die Flasche zugesetzt; wie weit noch andere Zusätze geschehen, wie Alkohol u. dergl., ist nicht zu ermitteln.

Die Asche reagierte alkalisch und enthielt $SO^3 = 0{,}039$, $K^2O = 0{,}080$, $P^2O^5 = 0{,}026$.

In einer kleinen Stadt hiesiger Gegend versorgt ein Händler die Leute mit billigen Weinen; einige Proben ergaben in 100 ccm Wein in Grammen:

Alkohol	Extrakt	Asche	Glycerin	Säure	Flücht. Säure	Spez. Gew.	Alkohol: Glycerin = 100:
Médoc.							
8,26	1,546	0,140	0,274	0,500	0,025	0,993	3,31.
St. Julien.							
8,17	5,075	0,150	0,490	0,400	0,048	0,9905	6,0.

Der Médoc enthielt 0,284 Zucker, St. Julien 0,87, letzterer besafs den Geruch und Geschmack von Johannisbeerwein. Der Médoc scheint mehr Wein zu sein mit Spiritus und Wasser nebst wenigem Zucker versetzt, St. Julien enthielt dagegen viel mehr Zucker, sehr wenig Asche im Verhältnis zu Extrakt und dürfte wohl völlig Kunsterzeugnis sein.

Alkohol	Extrakt	Asche	Glycerin	Säure	Flücht. Säure	Spez. Gew.	Alkohol: Glycerin = 100:
Niersteiner.							
7,24	2,022	0,200	0,430	0,675	0,019	0,9965	5,94.
Rüdesheimer.							
7,17	3,96	0,190	0,488	0,415	0,042	1,004	6,8.

Der Niersteiner Wein enthielt keinen Zucker, der Rüdesheimer 1,110, durch Polarisation nach rechts wurden gefunden 1,042, die erste Zahl war dagegen unmittelbar durch Titrieren mit der Lösung von Fehling erhalten worden.

Bestimmungen des Glycerins.

Dieselben wurden genau nach den Angaben der Weinkommission des kaiserlichen Gesundheitsamtes ausgeführt und, wie auch schon bei einzelnen Analysen angegeben, in mehrfachen Fällen wiederholt, um den Vergleich zu erhalten; jedenfalls ist zu betonen, dafs die Ausführung mit grofser Aufmerksamkeit erfolgen mufs. Es wurden in folgenden Fällen erhalten:

Prozente Glycerin I = 0,652, II = 0,658,
I = 0,666, II = 0,667,
I = 0,6754, II = 0,6752,
I = 0,502, II = 0,518.

In den mitgeteilten Ergebnissen von 0,666 und 0,667 wurde bei der ersten Bestimmung weniger erhalten, nämlich 0,573; da die folgende Bestimmung einen bedeutenderen Unterschied, 0,666, ergab, wurde dann der dritte Versuch angestellt, welcher die zweite Zahl vollkommen bestätigte; jedenfalls sind sehr übereinstimmende Ergebnisse zu erhalten, sobald genau nach den Einzelheiten der Methode gearbeitet wird.

Gallisieren der Weine.

Die soviel in Streit gezogene Frage des Gallisierens wird gewifs mit Unrecht als eine Schädigung des Handels mit Naturweinen aufgefafst und stimme ich noch heute vollständig den Kommissionsbeschlüssen bei, das Gallisieren zu gestatten und als eine Verbesserung zu saurer Weine zu bezeichnen. Ein Verbot würde die Lage nur verheimlichen und verschlechtern, dagegen empfiehlt es sich dringend, die Ausführung gesetzlich zu regeln und der Willkür der Weinbauern möglichst zu entziehen, so dafs dadurch sowohl die Ausführung eine gleichartige wird, wie auch ermöglicht, einen Einblick in die Verbesserung selbst und auf den geforderten Preis zu gewinnen.

Nach den Angaben, auch in der Kommission des Reichstags, wird die Gallisierung sehr häufig durch Zusatz von starkem Zuckerwasser bewirkt, und wiederholt beobachtet wurde von mir, dafs der Küfer Zuckerwasser auch später nach Belieben zufügte, bis zur ihm genügenden oder seinem Geschmack genügenden Verdünnung der Säure. Dieser wiederholte Zusatz geschieht beziehentlich bis nach der ersten Gärung und überläfst man es dem die Gärung Überwachenden nach Gutdünken.

Gall dagegen hat ganz bestimmte Sätze für diese Art der Verbesserung, indem Säure und Zucker bestimmt werden, und nunmehr Wasser soviel, um einen Säuregehalt von 5 bis 6 im Tausend zu erhalten, dann Zucker (wozu Rohrzucker vorzuschreiben wäre), den vorhandenen ergänzend bis zu 24 Proz. (es genügen hier auch schon 19 bis 20 Proz.), hinzugefügt wird. Eine genaue Feststellung dieser Verhältnisse würde die Gallisierung regeln, und sind bestimmte Sachverständige vorhanden, so wird leicht eine Ordnung hergestellt werden können. Der Wasser- und Zuckerzusatz dürfte nur dem jungen Moste zugefügt werden und der Gallisierende erhält von dem dazu beauftragten Sachverständigen einen die Ausführungsbefugnis enthaltenden Schein, welchen derselbe auf Verlangen behördlich vorzeigen mufs.

Durch diese Regelung würden gewifs vielfache Bedenken gehoben werden und das erzielt, was Gall als wesentliche Verbesserung der sauren Moste vorschreibt. Jeder weitere und spätere Zusatz von Zucker ist mit Strafe zu belegen.

Zur Prüfung spirituöser Extrakte.

Von S. Feldhaus zu Münster i. W.

Die Pharmakopöe gibt zur Beurteilung der mit Weingeist bereiteten Extrakte nur geringen Anhalt. Sie bezeichnet kurz die Farbe derselben und fügt bei fast allen hinzu: trübe in Wasser löslich. Die Unzulänglichkeit dieser Angaben macht sich bei Apothekenvisitationen um so mehr geltend, als die Darstellung der Extrakte in den pharmaceutischen Laboratorien immer mehr eingeschränkt wird. Käufliche Extrakte, die mit Mifstrauen angesehen werden müssen, lassen sich dem Wortlaut der Pharmakopöe gegenüber kaum beanstanden; gute wie schlechte Extrakte geben mit Wasser trübe Flüssigkeiten. Aus solchen thatsächlichen Beobachtungen ist der vorliegende Beitrag zu einer besseren Beurteilung dieser Extrakte hervorgegangen. Dem Prüfungsverfahren, welches ich hier weiter ausführen werde, liegt die Erwägung zu Grunde, dafs die Extrakte in den Extraktionsmitteln wieder klar löslich sein müssen, sofern sie durch das Abdampfen keine Veränderung erleiden. Beobachtet man das Verhalten eines Extraktes zu Wasser und dann das Verhalten

dieser Flüssigkeit bei dem Zusatz einer entsprechenden Menge Weingeist, so hat man jedenfalls ein zweites Moment zur Beurteilung, welches, wie sich zeigen wird, von grofser Bedeutung ist. Ein drittes Moment läfst sich gewinnen durch Wägung der Substanz, welche durch das Abdampfen unlöslich geworden ist. In der Praxis wird man dessen nur in streitigen oder zweifelhaften Fällen bedürfen, die Ausführung erfordert aber auch nur so wenig Zeit, dafs sie sehr wohl während der Visitation geschehen kann.

Bei den nachfolgend mitgeteilten Versuchen wurden $2^1/_2$proz. Lösungen in der Weise hergestellt, dafs 0,5 Extrakt zunächst mit x ccm Wasser angerieben, dann im Reagenzglase x ccm Spiritus zugesetzt wurden. Die Wägung der nicht gelösten Substanz geschah mittelst Doppelfilter. Zwei gleich schwere und möglichst gleich grofse Filter von 7 cm Durchmesser, wie man sie aus fertigen Filtern unschwer aussuchen kann, wurden in einander gesteckt, die Extraktlösung durchfiltriert, mit 10 ccm der Mischung von Alkohol und Wasser ausgewaschen, getrocknet und die Gewichtsdifferenz beider Filter als ungelöste Substanz notiert. Das Filtrieren und Trocknen des Doppelfilters geht rasch vor sich.

Die Ansicht ist verbreitet, dafs die im Vakuum hergestellten Extrakte vorzuziehen seien. Indes erleiden bei sorgfältiger Behandlung die spirituösen Pflanzenauszüge beim Verdampfen im offenen Dampfbade nicht mehr Veränderung, so dafs die so gewonnenen Präparate den ersteren gleichwertig sind. Zur Prüfung gelangten Präparate beider Herstellungsweisen. Die im Vakuum bereiteten Extrakte waren aus der bewährten Anstalt von Gehe u. Co. Die anderen waren von Apothekern dargestellt, deren Zuverlässigkeit mir bekannt ist, es wurden aber auch einige Präparate unsicherer Herkunft untersucht. Die Gehe'schen Extrakte sind mit G., die aus einer Apotheke mit A. bezeichnet, die übrigen wurden gar nicht bezeichnet.

Mit einer Mischung von 2 Teilen Weingeist und 3 Teilen Wasser werden hergestellt: Extr. Absinthii, Calami, Helenii, Rhei und Sabinae.

0,5 Extr. Absinthii A. gab mit 12 ccm Wasser eine trübe, auf Zusatz von 8 ccm Spir. eine vollständig klare Lösung.

0,5 Extr. Absinthii G. mit 12 ccm Aq. trübe, + 8 ccm Spir. durchsichtig klar, doch viele Flocken, ungelöst 21 mg.

0,5 Extr. Absinthii krümeliges Extrakt, mit 12 ccm Aq. sehr trübe, + 8 ccm Spir. bleibt trübe, ungelöste grüne Substanz 83 mg.

0,5 Extr. Calami A. mit 12 ccm Aq. trübe, + 8 ccm Spir. opalisierend, ungelöst 12 mg.

0,5 Extr. Calami G. verhielt sich ebenso, ungelöst 9 mg.

0,5 Extr. Helenii G. mit 12 ccm Aq. trübe, + 8 ccm Spir. durchsichtig, viele Flocken, ungelöst 20 mg.

0,5 Extr. Rhei A. mit 12 ccm Aq. trübe, + 8 ccm Spir. klar ohne jede Ausscheidung, ungelöst nichts.

0,5 Extr. Rhei G. mit 12 ccm Aq. trübe, + 8 ccm Spir. klar mit einigen Flocken, ungelöst 12 mg.

0,5 Extr. Rhei verhielt sich ähnlich, ungelöst 52 mg.

0,5 Extr. Rhei dunkelfarbig, mit 12 ccm Aq. schwer zu verreiben, sehr trübe, + 8 ccm Spir. Aufhellung, Bodensatz, ungelöst blieben 167 mg, wurde beanstandet.

0,5 Extr. Sabinae A. mit 12 ccm Aq. sehr trübe, + 8 ccm Spir. klar, wenig Flöckchen, ungelöst 1 mg.

0,5 Extr. Sabinae G. mit 12 ccm Aq. sehr trübe, + 8 ccm Spir. klare Flüssigkeit mit Flocken, ungelöst 12 mg.

0,5 Extr. Sabinae wie das vorhergehende, ungelöst blieben 21 mg.

Von dem Extr. Sabinae sagt die Pharmakopöe, es sei im Wasser fast unlöslich. Dies ist ein Irrtum. Von den drei obigen Extrakten wurden je 0,5 mit 20 ccm Wasser angerieben, filtriert und hinterliefsen 42 mg, 30 mg und 152 mg in Wasser nicht löslicher Substanz.

Mit einer Mischung von 3 Teilen Wasser und 7 Teilen Weingeist werden bereitet: Extr. Chinae spir., Scillae, Strychni.

0,5 Extr. Chinae spir. A. mit 6 ccm Aq. sehr trübe, + 14 ccm Spir. vollständig klar.

0,5 Extr. Chinae spir. G. mit 6 ccm Aq. sehr trübe, + 14 ccm Spir. klar mit geringen Flöckchen, kaum wägbar.

0,5 Extr. Chinae mit 6 ccm Aq. sehr trübe, + 14 ccm Spir. durchscheinend mit Flocken, ungelöst 34 mg.

0,5 Extr. Scillae G. mit 6 ccm Aq. trübe, + 14 ccm Spir. klar, opalisierend, Flöckchen unwägbar.

0,5 Extr. Strychni A. festes, braunes Extrakt mit 6 ccm Aq. stark trübe, + 14 ccm Spir. klare Lösung mit unwägbaren Flöckchen.

0,5 Extr. Strychni G. sehr lockeres und sehr helles Extrakt, mit 6 ccm Aq. stark trübe, + 14 ccm Spir. klar mit Flöckchen, ungelöst 14 mg.

Diese beiden Extrakte gaben bei der Ausschüttelung mit Chloroform nach Schweissinger gut übereinstimmende Resultate.

Zur Extrahierung der Coloquinten wird Spir. dil. und danach Spir. dil. und Wasser gleiche Teile angewandt.

0,5 Extr. Colocynth. A. hell gelbbräunliches, ohne Samen bereitetes Extrakt, mit 8 ccm Aq. nur teilweise zu verreiben, + 12 ccm Spir. klar, ungelöst 3 mg.

0,5 Extr. Colocynth. G. dunkler als das vorige, mit 8 ccm Aq. sehr trübe, + 12 ccm Spir. ziemlich klar, aber reichlich Flocken, ungelöst 38 mg.

Mit 9 Teilen Wasser und 12 Teilen Weingeist wird das Extr. aconiti bereitet.

0,5 Extr. Aconiti G. mit 9 ccm Aq. trübe, + 12 ccm Spir. klar mit wenigen Flöckchen, ungelöst 4 mg.

Bei Extr. Belladonnae, Digitalis, Hyoscyami wird eingedickter Succus und Weingeist zu gleichen Teilen verwendet, dann noch mit Spir. dil. extrahiert.

0,5 Extr. Belladonnae A. mit 9 ccm Aq. trübe, + 11 ccm Spir. klar, ungelöst 3 mg.

0,5 Extr. Belladonnae G. wie das vorige, ungelöst ebenfalls 3 mg.

0,5 Extr. Digitalis A. mit 9 ccm Aq. trübe, + 11 ccm Spir. klar, ungelöst nichts.

0,5 Extr. Digitalis G. wie das vorhergehende, ungelöst 1 mg.

0,5 Extr. Hyoscyami A. mit 9 ccm Aq. wenig trübe, + 11 ccm Spir. völlig klar.

0,5 Extr. Hyoscyami G. mit 9 ccm. Aq. fast klar, + 9 ccm. Spir. völlig klare Lösung.

Vorstehende Versuche werden ausreichen, ein Urteil über die Anwendbarkeit dieses Prüfungsverfahrens zu gewinnen. Sollten dieselben Berücksichtigung finden, so lassen sie sich leicht vervollständigen. Die Notwendigkeit, dafs die Pharmokopöe-Kommission für eine bessere Prüfung dieser Extrakte Sorge tragen mufs, ist nicht abzuweisen. Wenn nichts Besseres gefunden wird, so würden Bestimmungen wie die vorliegenden nicht ohne praktischen Nutzen sein.

Die Chinarinden aus den Plantagen im Gebiete des Mapiriflusses in Bolivien.

Von Dr. Louis Schäfer.

In den Thälern der östlichen Kordillerenabhänge Boliviens, der eigentlichen Heimat der Cinchona Calisaya, sind seit einem Jahrzehnt belangreiche Chinaplantagen angelegt worden. Bei einer Reise, welche ich im Jahre 1885 über die Kordilleren Boliviens und Perus machte, lernte ich die bedeutendsten derselben im Gebiete des Rio Mapiri[1]) kennen, welche inmitten endloser Wälder unter dem 15. Grad südl. Breite und dem 68. und 69. Grad w. v. Greenw. liegen.

Unter den in diesen Plantagen angepflanzten Arten von Cinchonen nimmt die Cinchona Calisaya die hervorragendste Stellung ein, und zwar ist dort die Calisaya verde = Spielart neben der Calisaya morada vertreten.

Weddell bezeichnete die Calisaya morada[2]) als eine Calisaya boliviana, es reduziert sich jedoch ihr Unterschied von der Calisaya verde im wesentlichen auf die verschiedene Färbung der Blätter: die Unterseite der Moradablätter ist purpurrot, die der Verdeblätter grün gefärbt.

Die Cinchona Calisaya will einen abschüssigen Standort haben, da sie einen zu nassen Boden nicht liebt. Sie gedeiht am besten in einer Höhe von 1500 bis 1700 m, in welcher Höhe die Plantagen angelegt sind.

Die Calisayabäume kommen mit 6 bis 8 Jahren zur Blüte. Sie sind in diesem Alter, in welchem sie meistens geschnitten werden, 3 bis 4 m hoch. Die beste Zeit zum Schneiden ist vor und zu Beginn der Regenzeit — Oktober, November. In dieser Zeit sind die Bäume sehr saftreich und läfst sich deshalb die Rinde sehr leicht losschälen. Die Stammrinden werden in Stücken, welche etwas über $1/2$ m lang sind, abgenommen; diese Stücke rollen sich zu Röhren zusammen. Als vorteilhafteste Methode, die Rinden zu gewinnen, hat sich in diesen Plantagen das in Ostindien übliche Coppicingverfahren eingebürgert: Man schneidet die Bäume kurz über der Erde ab, aus dem Stocke treiben wieder

---

1) Der Rio Mapiri vereinigt sich mit dem Rio Cosoico zu dem Rio Caca. Dieser fliefst in den Veni, einen Nebenflufs des Maderastromes.

2) morádo, spanisch: violett.

mehrere neue Stämme. Versuche mit dem Shavingverfahren[1]) sollen schlechte Resultate ergeben haben.

Die frisch geschnittenen Rinden haben eine bräunlichgrüne Aufsenfläche und eine gelbliche Innenfläche. Diese Farben verändern sich beim Trocknen, so dafs die trockene Rinde eine graubraune Aufsenfläche und eine gelblichbraune Innenfläche hat.

Ein 6- bis 7jähriger Baum liefert durchschnittlich 2 bis 3 kg trockene Rinde.

Der Periderm der Calisayarinden ist von langen Quer- und Längsrissen durchfurcht. Der Kork blättert sich ziemlich leicht ab.

Analysen der lufttrokenen Stammrinde 7jähriger Bäume:

Calisaya verde: 4,20 Proz. Chinin. purum, wasserfrei = 5,65 Proz. Chinin. sulfur. (mit 7 Molek. Wasser).

Calisaya verde morada: 3,68 Proz. Chinin = 4,95 Proz. Chinin. sulfur.

Calisaya verde, ca. 12jährig, von einem Urwaldbaume unter Pflege: 5,39 Proz. Chinin = 7,25 Proz. Chinin. sulfur.

Bezüglich der Charakterisierung der einzelnen Organe der Cinchona Calisaya verweise ich auf M. H. A. Weddell's „Histoire naturelle des quinquinas“ (Paris 1849).

Eine Eigentümlichkeit der Plantagen in den Nebenthälern des Mapiriflusses ist die, dafs verschiedene Arten von Cinchonen in denselben Plantagen mit den Calisayas durchmischt und hauptsächlich in der mannigfachsten Weise mit denselben hybridisiert sind.

Sehr wertvolle Rinden liefern die dort als Calisayavarietäten betrachteten: C. Zambamorada,[2]) welche Weddell[3]) als eine Cinchona orata β rufinervis beschreibt, und C. Zambaverde. Diese Cinchonen unterscheiden sich von den C. Calisayas durch die dunklere Nüance der Blätter und Blattnerven und die dunklere Färbung ihrer Rinden. Weddell konstatiert selbst die grofse Übereinstimmung der Rinde seiner Cinchona orata β rufinervis mit derjenigen von Cinchona Calisaya, indem er sagt: „Bisweilen nähert sich das Aussehen der Oratarinde so sehr dem der Calisayarinde, dafs man sie nur mit Schwierig-

[1]) Auch David Howard spricht sich gegen das Schälverfahren (Abschaben) aus. Pharm. Journal XIV (1884), p. 529.

[2]) Zámba, spanisch: (weiblicher) Bastard.

[3]) am angef. Orte Fol. 61.

keit von dieser unterscheidet. Diese Form zeigt sich in der Rufinervis-Varietät.“

Die Aufsenrinde der C. Zambamorada und C. Zambaverde ist schwarzbraun gefärbt. Längs- und Querrisse durchfurchen die Korkschicht in gleicher Weise wie bei der Rinde von Cinchona Calisaya.

Analysen der Stammrinden 7jähriger Bäume:

C. Zambaverde: 4,88 Proz. Chinin = 6,56 Proz. Chinin. sulfur.

C. Zambamorada mit Calisaya morada: 3,72 Proz. Chinin = 5,00 Proz. Chinin. sulfur.

Eine sehr geschätzte Art ist die C. Uchiculla genannte Cinchone. Diese zeichnet sich durch ihre lanzettförmigen Blätter aus. Der Name rührt von dieser Form der Blätter her, welcher in der Sprache der Aymoráh-Indianer lanzettförmig bedeutet.

Blätter grün, kahl, nach vorn spitz zugehend; Breite zur Länge = 1 : 3. Länge der Blätter $8^1/_2$ bis $12^1/_2$ cm. Länge des Blattstiels 0,8 bis 1,6 cm. Kapseln 1 cm lang, 3 bis 4 mm breit.

Den Baum konnte ich leider nicht in Blüte sehen. Die Rinde ca. 6jähriger Bäume, welche ich sah, zeigte Längsrisse und Querrisse, doch weit weniger entwickelt als wie bei Cinchona Calisaya.

Analyse der Stammrinde eines 7jährigen Baumes:

C. Uchiculla mit C. Calisaya verde: 3,58 Proz. Chinin = 4,82 Proz. Chinin. sulfur.

Auch geringwertige Cinchonen sind in diesen Plantagen zahlreich vertreten und mit den feinen Spezies gekreuzt, bisweilen so sehr, dafs in Pflanzungen, welche von wenig sachverständiger Hand angelegt wurden, die geringwertigeren Hybriden dominieren.

Weddell beschrieb und bildete ab eine Varietät der C. Calisaya, welche auf grasigen freien Stellen in den bolivianischen und südperuanischen tropischen Kordillerenthälern sehr häufig strauchig anzutreffen ist als Josephiana-Varietät der C. Calisaya. Eine in den Mapiriplantagen sehr häufig mit der C. Calisaya hybridisiert vorkommende geringwertigere Calisaya wird mit dieser an freien ebenen — Pajonales genannten — Stellen anzutreffenden Varietät als identisch aufgefafst und werden diese Hybriden dementsprechend kurzweg als Pajonalkreuzungen bezeichnet.

Diese Pajonalkreuzungen unterscheiden sich von der Calisaya vera in folgenden Punkten: Sie kommen früher ins Blühen, gedeihen in

viel höheren Lagen und sind überhaupt bezüglich des Standortes viel weniger empfindlich als wie diese.

Ihre Blätter unterscheiden sich von denjenigen der feinen Calisayas dadurch, dafs jene sich nicht so samtartig und weich anfühlen als wie diese, sondern dafs sie viel rauher sind. Ein wesentlicher Unterschied besteht darin, dafs die Blätter Blattgrübchen sowohl in den Winkeln der Seitennerven wie auch zur Seite der ganzen Mittelrippe haben, während die Blüten der feinen Calisaya solche nur in den Winkeln der Seitennerven haben. Der gröfsere oder geringere Grad der Beimischung dieser Pajonalvarietät zur feinen Calisaya wird an der grösseren oder geringeren Ausgeprägtheit der Blattgrübchen erkannt.

Der Rinde dieser Pajonalvarietät fehlen Längs- und Querrisse beinahe vollkommen. Die Korkschicht haftet viel zäher an.

Analysen der Stammrinde 7jähriger Bäume:

Pajonal verde: 0,50 Proz. Chinin = 0,67 Proz. Chinin. sulfur.

Calisaya verde mit Pajonal hybrid.: 0,35 Proz. Chinin = 0,47 Proz. Chinin. sulfur.

Calisaya verde mit Pajonal hybrid. 0,0 Chinin.

Calisaya morada mit Pajonal hybrid.: 1,71 Proz. Chinin = 2,30 Proz. Chinin. sulfur.

Calisaya morada mit wenig Pajonal hybrid.: 3,02 Proz. Chinin = 4,06 Proz. Chinin. sulfur.

Die Rinde eines 2 cm dicken Zweiges eines wild wachsenden Strauches von Calisaya var. Josephiana zeigte keinen Gehalt an Chinin.

Eine weitere häufiger vorkommende geringere Spezies, welche C. Cocola genannt wird, zeigt grosse Uebereinstimmung mit der schon von Ruiz und Pavon, wie auch von Weddell und von Howard beschriebenen und abgebildeten Cinchona micrantha.

Blätter kahl, lederig, wenig Blattskrofeln in den Winkeln der Seitennerven, Breite zur Länge = 2 : 3, Länge der Blätter 15 bis 22,5 cm, Länge des Blattstieles 2 $^1/_2$ bis 4 cm. Kapseln 18 bis 22 mm lang, 4 bis 5 mm breit. Kleine weifse Blüten. Die Bäume kommen schon mit 5 Jahren ins Blühen.

Die Rinden haben keine Längsrisse, selten Querrisse. Der Kork blättert sich nicht so leicht ab als wie bei den Calisayas.

Analysen der Stammrinden 7jähriger Bäume:

C. Cocola morada: 0,27 Proz. Chinin = 0,36 Proz. Chinin. sulfur.

C. Cocola verde: 0,42 Proz. Chinin = 0,56 Proz. Chinin. sulfur.

C. Cocola verde: 2,03 Proz. Chinin = 2,73 Proz. Chinin. sulfur.

C. Cocola mit Calisaya morada: 1,53 Proz. Chinin = 2,06 Proz. Chinin. sulfur.

Ich erwähne zum Schlufs noch, dafs ich von einer grösseren Plantage[1]) eine Durchschnittsanalyse in der Weise machte, dafs ich von einer grösseren Anzahl beliebig gewählter, in der Blütezeit stehender Bäume kleine quadratische Stücke aus der Stammrinde herausschnitt. Die durchschnittliche Analyse der getrockneten Stückchen ergab 3,70 Proz. Chinin = 4,98 Proz. Chinin. sulfur.

Aus dem pharmaceutischen Institute der Akademie Lausanne.

Über das Verhalten des Morphins zu Jodkalium.

Von Prof. Dr. Hermann Kunz.

Die Veranlassung zu den vorliegender Mitteilung zu Grunde liegenden Versuchen gab eine ärztliche Verordnung folgender Zusammensetzung:

Morphin. hydrochlor. 0,10 g, Kalii jodati 5,0 g, Vin. Colchic. 30,0 g.

Sowohl Morphinhydrochlorat als auch Jodkalium sind in verdünntem Alkohol löslich. Somit ist die richtigste Art der Anfertigung vorstehender Verordnung die, dafs das Morphinhydrochlorat zunächst in dem Wein gelöst wird, welcher Lösung dann das Jodkalium in Substanz zugefügt wird.

Durch Schütteln unterstützt man die völlige Lösung des letzteren. Es resultiert eine klare und auch klar bleibende Mischung.

Ebenso erhält man eine klare Lösung, wenn man das Jodkalium zunächst in dem Wein löst und dieser Lösung dann die der vorgeschriebenen Morphinhydrochloratmenge entsprechende Quantität der usuell in den Apotheken vorrätig gehaltenen Lösung des Morphinsalzes (1 : 50) hinzufügt.[2])

---

[1]) Plantage Lacaga Pata, 1680 m hoch, im Chinije-Thal, Fernando Steinert gehörig.

[2]) Hiermit soll jedoch keineswegs ausgesprochen werden, dafs letzterer modus procedendi vom Verfasser dieses als lege artis aufgefafst werde: doch verdankt vorliegende Mitteilung gerade einer der weiterhin angeführten Arten der Bereitung obiger Verordnung ihre Veranlassung.

Anders gestalten sich hingegen die Verhältnisse, wenn die beiden Salze in konzentrierten Lösungen zusammentreffen und die Mischung agitiert wird, oder aber wenn man der konzentrierten Lösung des einen Salzes das andere in Substanz hinzufügt.

In diesem Falle verwandelt sich die Flüssigkeit momentan in eine kompakte, krystallinische Masse. Dieselbe, aus haarfeinen Nadeln bestehend, löst sich nur schwierig in dem später hinzugefügten Wein.

Denselben Niederschlag erhält man auch, wenn man eine nur wenigprocentige Morphinlösung mit einem gröfseren Gehalt an Jodkalium sich selbst überläfst.

Es schien nicht uninteressant, die Natur dieses Niederschlags experimentell festzustellen. Obgleich die Art seiner Entstehung in ihm ohne Weiteres Morphinhydrojodat vermuten liefs, so bedurfte diese Annahme doch analytischer Begründung. Dies um so mehr, als ich in der Litteratur keinen Hinweis finden konnte, welcher auf eine schon früher beobachtete Bildung von Morphinhydrojodat in Mixturen durch doppelte Umsetzung von Morphiumhydrochlorat mit Jodkalium schliefsen liefse.[1])

Die Untersuchung des in der weiterhin beschriebenen Weise dargestellten Salzes zeigte, dafs in der That krystallisiertes Morphinhydrojodat vorlag.

Die Möglichkeit der Bildung schwer löslicher Morphinsalze in flüssigen Medikamenten ist aber für Arzt und Apotheker von praktischer Bedeutung und verdient des Hinweises.

Aus den eingangs mitgeteilten Versuchen ergaben sich von selbst die behufs Gewinnung des Morphinhydrojodats durch doppelte Umsetzung von Morphinhydrochlorat mit Jodkalium einzuhaltenden Bedingungen.

Eine gewogene Menge Morphinhydrochlorat wird in der nötigen Menge Wasser gelöst und die Lösung mit der aus der Umsetzungsgleichung:

$$C_{17}H_{19}NO_3HCl + 3H_2O + KJ = C_{17}H_{19}NO_3HJ + KCl + 3H_2O$$

berechneten Menge Jodkalium in wässeriger Lösung versetzt.

Das Lösungsgemisch der beiden Salze bleibt bei ruhigem Stehen zunächst völlig klar und unverändert. Konzentrierte Lösungen beginnen

---

[1]) Die gewöhnlich befolgte Methode der Darstellung besteht in der Sättigung von Jodwasserstoff mit Morphin; allerdings gibt E. Schmidt (Berliner Berichte X, p. 194) an, dafs er es auch durch Umsetzung von Morphinacetat mi Jodkalium erhalten habe.

nach einiger Zeit sich zu trüben und lassen schliefslich einen fein krystallinischen Niederschlag fallen.

Durch Erschütterung und Agitieren der Flüssigkeit kann jedoch der molekulare Gleichgewichtszustand der beiden Salze derart beeinflufst werden, dafs sofort eine die Flüssigkeit zum Erstarren bringende Ausscheidung des Hydrojodats beginnt.

In verdünnten Lösungen genügt es, einen von der berechneten Totalmenge des Jodkaliums zurückbehaltenen Krystall des Salzes hinzuzufügen, um sofort die Ausscheidung des Morphinhydrojodats in Form haarfeiner Nadeln zu veranlassen.

Der Niederschlag wird nach einigem Stehen auf einem Filter gesammelt, durch Absaugen möglichst von der Mutterlauge getrennt und die letzten Anteile derselben durch wenig kaltes Wasser verdrängt. Zu langes Auswaschen ist zu vermeiden, da das Morphinhydrojodat in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Nach dem Trocknen des Niederschlags zwischen Fliefspapier wird das Salz in absolutem Alkohol gelöst und die filtrierte Lösung über Schwefelsäure zur Krystallisation gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden zur ferneren Reinigung nochmals aus heifsem Wasser umkrystallisiert.

Das nach diesem Verfahren erhaltene Morphinhydrojodat bildet farblose, haarfeine, seideglänzende, verfilzte Nadeln. Es ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich hingegen in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem.

Zum Zwecke des Identitätsnachweises des auf diese Art gewonnenen Körpers mit dem Morphinhydrojodat wurden der Krystallwasser- und Jodgehalt des Salzes bestimmt.

Hinsichtlich des Krystallwassergehaltes des Morphinhydrojodats stehen in der Litteratur zwei Angaben sich gegenüber.

H. R. Bauer,[1]) welcher auch zuerst, entgegen Pelletier's Angaben, auf die an Unlöslichkeit grenzende Schwerlöslichkeit des Morphinhydrojodats in kaltem Wasser hinwies, fand es mit 3 Molekülen Wasser krystallisierend.

E. Schmidt[2]) hingegen erhielt es in nur 2 Moleküle Krystallwasser einschliefsenden, langen, seideglänzenden Nadeln.

Zum Zwecke gröfserer Genauigkeit in der Bestimmung des Krystallwassergehaltes wurde dasselbe nicht aus dem Gewichtsverluste der bei

---

[1]) Arch. d. Pharm. (III) V, p. 214, 289.

[2]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1877, p. 881.

105° getrockneten Substanz berechnet; vielmehr wurde dasselbe aus der Differenz im Jodgehalte des über Schwefelsäure bis zur Konstanz getrockneten und des bei 105° entwässerten Salzes bestimmt.

Dies deshalb, weil infolge des nur wenige Prozente betragenden Krystallwassergehaltes des Salzes durch Differenzen von wenigen Zehntel-Milligrammen schon Schwankungen von Zehntel-Prozenten veranlafst werden.

Die Bestimmung des Jodgehaltes wurde derart ausgeführt, dafs das Salz in der nötigen Menge Wasser gelöst, die Lösung mit $AgNO_3$ ausgefällt und das erhaltene Jodsilber als solches gewogen wurde.

Da infolge der reduzierenden Einwirkung von Morphin auf Silbernitrat dem zunächst erhaltenen Jodsilberniederschlage stets geringe Mengen metallischen Silbers beigemischt sind, so wurde derselbe nach dem Auswaschen nochmals in Cyankaliumlösung gelöst, wobei alles Silber auf dem Filter zurückbleibt, und dann das Jodsilber aus dem Filtrat durch Übersättigen mit Salpetersäure gefällt.

I. 0,3631 g des über Schwefelsäure bis zur Konstanz getrockneten Salzes gaben nach diesem Verfahren:

0,1981 g AgJ = 54,55 Proz. AgJ = 29,47 Proz. J.

II. 0,2360 g des bei 105° bis zur Konstanz getrockneten Salzes gaben:

0,1339 g AgJ = 56,73 Proz. AgJ = 30,65 Proz. J.

I. Gefunden:	Berechnet für $\underbrace{C_{17}H_{19}NO_3 . HJ + H_2O}_{429,88}$
54,55 Proz. AgJ	54,48 Proz. AgJ
= 29,47 „ J	= 29,43 „ J.

II. Gefunden:	Berechnet für $\underbrace{C_{17}H_{19}NO_3 . HJ}_{411,92}$
56,73 Proz. AgJ	56,85 Proz. AgJ
= 30,65 „ J	= 30,71 „ J.

Aus diesen Zahlen ergibt sich zunächst, dafs das auf die oben beschriebene Art gewonnene Salz in der That Morphinhydrojodat war, und fernerhin, dafs das von mir untersuchte Präparat nur ein Molekül Krystallwasser einschlofs. Diese Differenzen im Krystallwassergehalt

des Morphinhydrojodats dürften wohl darauf zurückzuführen sein, dafs den verschiedenen Autoren Krystallisationen aus mehr oder weniger konzentrierten Lösungen vorlagen. In der That gelang es mir, durch Krystallisierenlassen aus verdünnter Lösung ein Salz mit zwei Molekülen Wasser zu erhalten.

Schliefslich sei noch bemerkt, dafs auch das Morphinhydrobromat in analoger Weise durch doppelte Umsetzung von Morphinhydrochlorat mit Bromkalium erhalten werden kann.

Aus dem Verhalten des Morphins zu Jod und Bromkalium ergeben sich hiernach folgende, für die ärztliche und pharmaceutische Praxis wichtige Schlüsse:

1. Die gleichzeitige Verordnung von Morphinsalzen mit Jod- oder Bromkalium in wässerigen Lösungen möglichst zu vermeiden oder aber durch Zusatz eines alkoholischen Mittels die Fällung obiger Salze zu verhindern; und

2. wässerige, Morphin und Jod- oder Bromkalium in gröfseren Dosen enthaltende Mixturen nicht ohne die Gebrauchsanweisung: „Vor dem Gebrauch umzuschütteln“ zu dispensieren.

Über den Gerbsäuregehalt der Enzianwurzeln.

Von L. van Itallie, Apotheker in Harlingen (Niederlande).

Die Untersuchung der Enzianwurzeln in Bezug auf einen Gehalt an Gerbsäure ist schon von verschiedenen Forschern unternommen worden, unter welchen Davies, Maisch und Ville an erster Stelle genannt werden sollen.

Diese Untersuchungen standen bis jetzt nicht völlig mit einander in Einklang. Während sich in Husemann's und Hilger's „Pflanzenstoffe“ folgende Stelle befindet: „Die Gattung Gentiana enthält einen Zucker, Gentianose, Gentisine, einen Gerbstoff und Gerbsäure, welche von Davies für Gallusgerbsäure, von Maisch für eine eigentümliche Gentianagerbsäure erklärt wird. Ville hält Gentisine für den Gerbstoff des Enzians“ —, wurde von Maisch (Pharm. Zeit. No. 17, 1880) die

Anwesenheit der Gerbsäure in Rad. gentianae verneint. Dafs diese Ergebnisse nicht völlig angenommen werden, geht daraus hervor, dafs Hager (Ergänzungsband zur Pharm. Praxis) behauptet: „Vom pharmac.-praktischen Standpunkte aus mufs jedoch die Erfahrung ihr Recht behalten, dafs im Handel zuweilen Enzianwurzeln vorkommen, deren Präparate mit Eisenlösungen eine tintenartige Farbe annehmen“.

Die Frage über die Anwesenheit der Gerbsäure in Gentiana ist deshalb zur Zeit noch nicht ganz entschieden. Deswegen wurden folgende Versuche angestellt:

Tinctura Gentianae wurde zur Syrupkonsistenz eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und filtriert. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde mit Eisenchloridlösung dunkel gefärbt, gab aber weder mit Cinchoninsulfat noch mit Gelatinelösung einen Niederschlag.

Extr. Gentianae wurde in wenig Wasser gelöst, mit der dreifachen Menge Alkohol gefällt und filtriert. Nachdem die alkoholische Lösung durch Abdampfen von der gröfsten Menge Alkohol befreit worden war, wurde die Flüssigkeit mittelst Bleiacetat präzipitiert, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen unter Abhaltung der Luft, in Alkohol suspendiert und Schwefelwasserstoff durchgeführt. Das ausgeschiedene Schwefelblei wurde durch Filtrieren beseitigt und das Filtrat vorsichtig bis auf einen kleinen Rückstand eingeengt.

Diese Flüssigkeit gab auch wieder mit Fe_2Cl_6 dunkle Färbung. Mittelst Leimlösung und Cinchoninsulfat wurde aber keine Trübung erhalten.

Aus diesen Versuchen geht die Abwesenheit des Tannins in Enzianwurzeln hervor. Die Färbung mittelst Eisenchlorid wird wohl von Gentisine bedingt.

Weil die von mir angewandten Extrakte und Tinkturen von Wurzeln herstammten, deren Alter unbekannt war, konnte es möglich sein, dafs die Gerbsäure während des Trocknens und der Aufbewahrungszeit der Wurzeln verloren gegangen.

Von Prof. Dr. Wefers Bettink in Utrecht wurden mir in liebenswürdigster Weise frische Wurzeln von Gentiana lutea, pannonica und punctata zur Verfügung gestellt. Mittelst dieser wurden alkoholische Tinkturen hergestellt und wie oben erörtert untersucht. Der Erfolg war ebenfalls negativ. Tannin wurde in keinem Falle gefunden.

Auch durch mikrochemische Untersuchungen, mittelst Kaliumbichromat und Jod-Jodkalium, aus Schnitten der frischen Wurzeln angestellt, wurde die Abwesenheit der Gerbsäure dargethan.

Während ich die oben beschriebenen Versuche ausführte, bemerkte ich oft in Gentianapräparaten prachtvolle Fluorescenz. Es gelang aber nicht, einen reinen Stoff als die Ursache dieses Farbenspiels darzustellen. Ich kann noch mitteilen, dafs der Schillerstoff nicht von Bleiacetat gefällt wird, leicht in Wasser löslich ist und dieser Lösung von Äther, Chloroform, Petroleumäther und Benzol nicht entzogen werden kann.

Mitteilung aus dem Laboratorium der chemischen Fabrik von Dr. L. C. Marquart in Bonn.

Prüfung von Kaliumcarbonat.

Bei der Prüfung von Kalium carbonicum mit Silberlösung nach der Ph. G. II zeigt sich häufig statt eines gelben (nicht weifsen) Niederschlages von kohlensaurem Silber ein solcher von grauer bis braunschwarzer Farbe. Dieser nufsfarbige Niederschlag ist nicht etwa Schwefelsilber, sondern er besteht aus reinem Silberoxyd, das aber nicht durch einen Gehalt von Ätzkali bedingt ist, indem die technische Darstellungsweise des vorgelegenen Präparats diesen Einwurf vollständig ausschliefst.

Löst man Kaliumcarbonat nach der Vorschrift der Ph. G. II im Verhältnis von 1 : 20, so erhält man bei Anwendung ein und desselben Präparates jene gefärbten Niederschläge, je nachdem die Temperatur der Flüssigkeit oberhalb oder unterhalb 17° C. liegt. Eine mehr oder minder starke Erwärmung tritt bekanntlich beim Lösen von Kaliumcarbonat immer ein, vollständig erkaltete Lösungen geben mit Silberlösung den gelblichen Niederschlag von kohlensaurem Silber.

Prüfung von Zinkoxyd.

Bei der Prüfung von Zincum oxydatum schreibt die Ph. G. II vor: „Beim Schütteln mit Wasser werde ein Filtrat erhalten, welches sich durch Baryumnitrat und Silbernitrat nur opalisierend trübe.“

Manche Proben halten nun diese Anforderung direkt aus, manche dagegen zeigen eine merkliche Trübung, die aber nicht auf die Anwesenheit von schwefelsauren Salzen zurückzuführen ist, da diese Trübung beim Behandeln mit Säuren in der Wärme, oft schon in der Kälte, verschwindet. Diese Abscheidung besteht aus kohlensaurem Baryt, stammend von einem Gehalt an kohlensaurem Alkali, welches bei mangelhaftem Auswaschen des Präparats bei seiner Darstellungsweise zurückbleibt.

Wir glauben hiermit auf einige Unvollkommenheiten der Untersuchungsmethoden hingewiesen zu haben, und dürften dadurch Irrtümer bei der Beurteilung der Präparate vermieden werden. Es wäre vielleicht zweckmäfsig, dafs die angeführte Vorschrift der Ph. G. II bei der Prüfung von Zincum oxydatum dahin abgeändert würde, dafs aufser einer Prüfung in neutraler, auch eine solche in saurer Lösung mittelst salpetersauren Baryts vorzunehmen wäre.

Analyse des neuen St. Moritzer Säuerlings.

Von F. P. Treadwell, Professor in Zürich.

St. Moritz ist seit geraumer Zeit als Bade- und Luftkurort bekannt. Die benutzten Quellen liegen auf der südlichen Seite des St. Moritzer See's und wurden im Jahre 1873 von Herrn Prof. Dr. Husemann in Chur untersucht. Aus seinen Analysen geht hervor, dafs beide Quellen annähernd dieselbe Zusammensetzung besitzen. Im Herbst des Jahres 1886 wurde etwa 5- bis 600 m östlich der sogenannten „Paracelsus-“ oder „Neuen Quelle“ auf dem Grundstück des Herrn Gartmann eine dritte Quelle aufgefunden. Dieselbe tritt aus Spalten des Granits zu Tage und ist in einen Cementschacht gefafst. Die Tiefe des Schachtes beträgt 6 m, der Querschnitt ist elliptisch; der gröfsere Durchmesser mifst 1,6 m, der kleinere 1,4 m. Die Quelle liefert im Minimum 160 l per Minute.

Am 25., 26. und 27. Juli 1887 sammelte ich die zur Analyse nötigen Proben, die meist in Glasflaschen mit eingeschliffenem Stöpsel aufbewahrt wurden.

Vorproben an der Quelle.

Das Wasser perlt stark im Glase, besitzt einen weichen, säuerlichen, erfrischenden Geschmack und ist geruchlos. Dasselbe war schwach opalescierend, trübte sich beim Stehen an der Luft stark, indem Eisenoxydhydrat sich ausschied. Die Temperatur des Wassers wurde in der Art bestimmt, dafs ein genaues Thermometer in eine grofse mit Quellwasser gefüllte Flasche gebracht und mittelst eines Seiles in die Quelle versenkt wurde. Nach dreiviertelstündigem Stehen wurde die Flasche schnell in die Höhe gezogen und die Temperatur abgelesen. Auf diese Art fand ich die Temperatur zu $+ 7^0$ Celsius.

Eine Probe des Wassers gab mit Ammonoxalat sofort eine starke Fällung; eine andere mit Salzsäure angesäuert gab mit Baryumchlorid einen deutlichen Niederschlag. Eine mit Salpetersäure angesäuerte Probe wurde schwach opalescierend auf Zusatz von Silbernitrat. Mehrere Eisenbestimmungen mittelst Permanganatlösung wurden ausgeführt, die genau mit den später ausgeführten gravimetrischen Bestimmungen übereinstimmten.

Das spez. Gewicht des Wassers fand sich zu 1,00220 bei 17^0 Celsius.

Vorprüfung.

Eine Probe des Wassers wurde verdampft, bei 160^0 getrocknet, mit kaltem Wasser extrahiert und sowohl mittelst Lackmus als auch durch Titrierung mit $^1/_{10}$ normaler Salzsäure auf Alkalinität geprüft. Es zeigte sich, dafs keine Spur von Alkali zugegen war. Eine andere Probe des Wassers wurde gekocht, indem das fortgehende Wasser durch destilliertes ersetzt wurde. Nach der Filtration wurde das Filtrat auf Calcium und Magnesium geprüft. Es fanden sich nur Spuren von Kalk vor, dagegen bedeutende Mengen Magnesia, woraus hervorgeht, dafs sämtlicher Kalk an Kohlensäure sowie an Fluor und Phosphorsäure gebunden ist, während die Magnesia zum grofsen Teil in Form von löslichen Salzen zugegen sein mufs.

Ergebnis der Analyse, die nach Bunsen's Angaben ausgeführt wurde.

Ich führe gleichzeitig die Analysen (Husemann's) der anderen Quellen an, damit ersichtlich ist, worin die Quellen sich unterscheiden.

10 000 g Wasser enthalten:

	Gartmann's Quelle	Alte Quelle	Neue Quelle
Chlor	0,11994	0,27255	0,21778
Brom	0,00104	0,00417	0,00077
Jod	Spur	0,00011	0,00002
Fluor	0,00088	0,00285	0,00787
Schwefeltrioxyd	1,95145	1,79796	1,87698
Kohlendioxyd	32,15000	34,92931	35,96061
Siliciumdioxyd	0,62127	0,40169	0,53445
Stickstoffpentoxyd	Spur	0,00211	0,00458
Bortrioxyd	0,01288	0,01918	0,02774
Phosphorpentoxyd	0,00071	0,00156	0,00144
Kali	0,01868	0,07778	0,08004
Natron	1,08560	2,72441	2,37648
Ammoniumoxyd	0,00881	0,01088	0,00948
Calciumoxyd	Spur	Spur	Spur
Lithion	0,00223	0,00299	0,00312
Kalk	3,91480	4,77134	5,06314
Strontian	0,00035	0,00062	0,00065
Baryt	Spur	Spur	Spur
Magnesia	0,67467	0,61593	0,63184
Eisenmonoxyd	0,22756	0,14894	0,17392
Manganmonoxyd	0,01650	0,02366	0,02498
Aluminiumoxyd	0,00635	0,00050	0,00030
Organische Substanzen	0,01498	Spuren	Spuren
Temperatur	7° C.	5,42° C.	5,23° C.
Spez. Gewicht	1,00220	1,002233	1.002325

In Form von Salzen berechnet sich der Gehalt der Gartmann'schen Quelle folgendermaſsen:

10 000 g Wasser enthalten:

Kaliumsulfat	0,03455
Natriumsulfat	2,48539
Ammoniumchlorid	0,01810
Magnesiumsulfat	0,80357
Magnesiumbromid	0,00120
Lithiumchlorid	0,00630
Magnesiumchlorid	0,13744
Magnesiumborat	0,02023
Magnesiumcarbonat	0,71696
Calciumfluorid	0,00180
Calciumphosphat	0,00151
Calciumcarbonat	6,98697
Strontiumcarbonat	0,00050
Ferrocarbonat	0,36654
Mangancarbonat	0,02673
Aluminiumoxyd	0,00635
Siliciumdioxyd	0,62127
Organische Substanzen	0,01498
Summe	12,23039
Direkt bestimmt	12,18500

Freies + halbgebundenes Kohlendioxyd

bei 0° und 760 mm 14481,4 ccm,
bei 7° und 615[1] mm 18350,2 ccm.

Freies Kohlendioxyd

bei 0° und 760 mm 12655,9 ccm,
bei 7° und 615 mm 16003,8 ccm.

[1]) 615 mm ist der mittlere Barometerstand in St. Moritz.

Die Carbonate als Bicarbonate berechnet:

10 000 g Wasser enthalten:

Calciumbicarbonat	10,06124
Magnesiumbicarbonat . . .	1,09252
Strontiumbicarbonat . . .	0,00065
Eisenbicarbonat	0,50552
Manganbicarbonat	0,03696

Das der Quelle entströmende Gas hat folgende Zusammensetzung:

Kohlendioxyd	95,43
Stickstoff	4,34
Sauerstoff	0,23
	100,00

Auf dem Boden des Schachtes, sowie in den Abläufen hatte sich eine schlammige Masse abgesetzt, welche in den Abläufen rotbraun, am Boden von thonigem Aussehen war. Der rotbraune Absatz des oberen Ablaufes enthielt in Spuren Arsen, Kupfer und Kobalt; der thonige Absatz am Boden enthielt aufser Arsen und Kobalt noch Nickel, aber kein Kupfer.

Nach der chemischen Zusammensetzung sieht man, dafs dieser neue Eisensäuerling in keiner Beziehung zu den beiden anderen St. Moritzer Quellen steht.

Er differiert in der Temperatur und ferner darin, dafs er keine kohlensauren Alkalien, nur halb so viel Chlor, weniger Kalk und mehr Eisen enthält.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Zum Nachweise von Arsen in den offizinellen chemischen Präparaten schreibt die Pharmakopöe bekanntlich vor, die betreffenden Präparate mit Zink- und Schwefel- resp. Salzsäure zu behandeln, das sich hierbei entwickelnde Gas auf mit Silbernitrat befeuchtetes Papier zu leiten u. s. w. In Anbetracht der Schwierigkeit, die hierzu nötigen Reagentien immer absolut arsenfrei zu erhalten, empfiehlt M. Friedländer als eine „neue

Methode“ des Arsennachweises, die Entwickelung von Arsenwasserstoff aus alkalischer Lösung durch Natriumamalgam zu bewirken. Zur Prüfung von Bismutum subnitricum z. B. erwärme man 1 g von dem Präparat mit 4 ccm Natronlauge, filtriere, verdünne das Filtrat mit gleichviel Wasser, füge ein bohnengrofses Stückchen Natriumamalgam hinzu, schiebe einen lockeren Pfropf aus Baumwolle in den Reagiercylinder, bedecke denselben mit dem mit Silbernitratlösung betupften Papier und erwärme nun wieder gelinde; es wird sofort eine lebhafte Wasserstoffgasentwickelung beginnen und sich die geringste Spur von Arsen durch Gelbfärbung des Silberfleckes zu erkennen geben.

Hierzu bemerkt C. H. Wolff, dafs zunächst die Methode selbst nicht „neu“, sondern eine längst bekannte, von E. W. Davy im Jahre 1877 angegebene sei; speziell aber in ihrer Anwendung zur exakten Prüfung von Bismutum subnitricum auf Arsengehalt sei dieselbe, gleichwie alle ähnlichen Methoden, die auf Entwickelung von Wasserstoff aus alkalischen Flüssigkeiten basiren, auf Grund der ausführlichen Arbeiten von E. Reichardt über diesen Gegenstand (Archiv Band 221, S. 585) deshalb unsicher und nicht zu empfehlen, weil die Versuche die bis dahin unbekannte Thatsache ergeben haben, dafs Arsensäure, als welche etwa vorhandenes Arsen in dem Bismut. subnitr. enthalten ist, in alkalischer Flüssigkeit nicht, oder nur unvollständig zu Arsenwasserstoff reduziert wird. Die weiter angestellten Versuche, durch stärker reduzierende Metalle, wie Natrium, die alkalische Lösung zur Zersetzung von Arsensäure geeignet zu machen, ergaben ebenfalls keine empfehlenswerten Resultate. *(Pharm. Zeit. 33, p. 117 u. 133.)*

Erythrophloeïn. Die weiteren, von den verschiedensten Seiten gemachten Versuche über die therapeutische Verwendbarkeit des im 1. Märzheft des Archivs besprochenen Erythrophloeïns haben die von Lewin aufs höchste gespannten Hoffnungen so ziemlich wieder zu nichte gemacht. Liebreich erklärt die von Lewin gezogenen Schlüsse zum grofsen Teile für unzutreffend, weil nämlich die durch Erythrophloeïn erzeugte Empfindungslosigkeit nicht auf die anästhesierenden, sondern vielmehr auf die lähmenden Eigenschaften dieser eminent giftigen Substanz zurückzuführen sei. Englische und deutsche Ärzte warnen direkt vor der Verwendung des Erythrophloeïns in der Augenpraxis. Nach allem kann man annehmen, dafs sich die an diese Substanz geknüpfte Erwartung, in ihr ein Anästhetikum ersten Ranges gefunden zu haben, wohl als ein Irrtum erweisen wird. *(Nach Pharm. Zeit.)*

Zur Ermittelung des Coffeïngehaltes der Guarana verfährt man nach A. Kremel am besten so, dafs man 10 g Guaranapulver mit 100 ccm 25 proz. Spiritus in einen entsprechenden Kolben bringt und das Gewicht des Kolbens samt Inhalt genau notiert. Man digeriert im Wasserbade 1 bis 2 Stunden, läfst erkalten und ersetzt den durch Verdampfen entstandenen Gewichtsverlust mit Spiritus von genannter Stärke. Nach dem Umschütteln werden 50 ccm = 5 g Guarana abfiltriert, das Filtrat wird in einer Porzellanschale nach Zusatz von Kalkhydrat auf dem Wasserbade eingedampft und der fein verriebene Trockenrückstand in einem Extraktionsapparate mit Chloroform erschöpft. Nach dem Verdunsten der Chloroformlösung erhält man das Coffeïn in schönen Krystallen und vollkommen farblos; es wird bei 100° getrocknet und gewogen. — Verfasser erhielt aus der Handelsware 3,12 bis 3,80 Proz. reines Coffeïn. Der Aschengehalt der Guarana beträgt 1,3 bis 2,0 Proz., die Asche ist reich an Phosphaten. *(Pharm. Post 21, p. 101.)*

Zur Prüfung von Ferrum pulveratum auf Arsen. J. Bergmann bemerkt zu der von der Pharmakopoë-Kommission angegebenen Methode

(Archiv, 2. Januarheft d. J., S. 49) zum Nachweise von Arsen in Eisenpulver, dafs dieselbe nicht zutreffend sei, und zwar aus dem Grunde, weil Arseneisen in verdünnter Salzsäure unlöslich ist.

Schon 1840 wies Wöhler nach, dafs sich, wenn arsenhaltiges Eisen in verdünnter Schwefelsäure gelöst wird, kein AsH_3 bildet, Eggeriz sagt in einer Arbeit von 1870, dafs, wenn Eisen in arsenfreier Schwefelsäure von 1,23 spez. Gew. gelöst wird, kein Arsenwasserstoff dem entweichenden Wasserstoffe folgt, was er bewies, indem er Wasserstoff, welcher durch Lösung von extra zu diesem Zwecke bereitetem, sehr arsenhaltigem Eisen hergestellt war, durch den Marsh'schen Apparat leitete, und Ahlberg hat durch Versuche, welche 1885 in dem Pharmaceutischen Institut zu Stockholm unter Leitung von Professor Stahre ausgeführt wurden, gezeigt, dafs, was obengenannte Autoren für das Verhalten von Arseneisen gegen Schwefelsäure angeben, auch gilt für dessen Verhalten gegen Salzsäure. Man hat also das Arsen in dem von der Säure unangegriffenen Rückstande zu suchen, und kann es darin nachgewiesen werden entweder nach Betttendorff's Methode, nachdem man den Rückstand mit konzentrierter Salzsäure und möglichst wenig Kaliumchlorat aufgelöst hat, oder durch Destillation mit Ferrichlorid, Ferrosulfat und Salzsäure von 1,19 spez. Gew. nach Schneider. *(Pharm. Centralh. 29, p. 94.)*

Zur Prüfung des Honigs. Auf Grund der in den letzten Jahren vielfach ausgeführten Untersuchungen von Honig pflegt man einen Honig, welcher merklich rechts polarisiert, als verfälscht anzusehen. R. Bensemann berichtet über einen ihm behördlicherseits zur Untersuchung übergebenen Honig, der fast farblos, klar und durchsichtig, dickflüssig und ohne jede Spur von Krystallisation war, sehr süfs und wenig aromatisch schmeckte und folgende auffallende Zusammensetzung zeigte:

Wasser	22,61
Aschenbestandteile	0,09
Lävulose und Dextrose	64,33
Saccharose	12,59
	99,62.

Spez. Drehungsvermögen für Natriumlicht = $3,74^0$ rechts.

Der betreffende Honig war trotzdem, wie weitere Nachforschungen nach seinem Ursprung und die Nachprüfung einer direkt aus dem Stocke entnommenen Probe bewiesen, reiner Naturhonig, und es mufs demnach angenommen werden, dafs die Rechtspolarisation gewisser Honigsorten nicht allein durch einen Gehalt an dextrinartigen Stoffen (welche in dem fraglichen Honig überhaupt nicht vorhanden waren), sondern auch durch einen abnorm hohen Gehalt an Saccharose bewirkt werden kann. Die Ursache des hohen Saccharosegehaltes des beschriebenen Honigs glaubt Verfasser dem Umstande zuschreiben zu dürfen, dafs sich die betreffende Imkerei inmitten gröfserer Gartenanlagen und in nächster Nähe einer grofsen Zuckerraffinerie befindet, in deren Arbeits- und Lagerräumen die Bienen Gelegenheit finden, sich leicht und reichlich mit Rohrzucker zu versorgen; denkbar sei es nun, dafs die Bienen bei einem derartig reichlichen Angebot von Rohrzucker übermäfsige Mengen eintragen, so zwar, dafs die Substanz, welche ihnen zur Verwandlung der Saccharose in Lävulose und Dextrose zur Verfügung steht (Ameisensäure?), bei weitem nicht ausreichend ist, die eingetragene Saccharose in diesem Sinne zu verwandeln. *(Zeit. f. angew. Chemie, 1888, p. 117.)*

Hydrargyrum salicylicum. Das salicylsaure Quecksilber, ein Präparat der chemischen Fabrik F. v. Heyden Nachfolger, bildet ein weifses, geruch- und geschmackloses Pulver von neutraler Reaktion, welches

äufserst schwer löslich ist in Wasser und Alkohol von gewöhnlicher Temperatur, leichter dagegen in Kochsalzlösung. Es ist beständig gegen Essig-, Wein-, Milch- und Kohlensäure und spaltet erst bei Einwirkung von Mineralsäuren, z. B. Salzsäure, freie Salicylsäure ab. Das Präparat besitzt einen konstanten Gehalt von 59 Proz. Quecksilber, seine Formel ist:

$$C_7H_4O_3Hg \text{ oder } C_6H_4 < {COO \atop O} > Hg;$$

die Bereitung desselben erfolgt in der Art, dafs man eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd nach und nach mit einem Alkalisalicylat versetzt; der entstandene Niederschlag wird zuerst mit destilliertem Wasser, dann mit sehr verdünntem Spiritus gewaschen und schliefslich bei gelinder Wärme im Dunkeln getrocknet. — Das Quecksilbersalicylat wird als ein mildes Quecksilberpräparat empfohlen und sowohl innerlich wie äufserlich angewendet.

Infusum Ipecacuanhae siccum. In No. 15 der „Pharm. Zeit.“ wird wieder einmal eine Vorschrift zu Infus. Ipecac. sicc., „der unstreitig besten und ohne Schaden der Patienten zu gebrauchenden Form des vorrätigen Infusum Ipecacuanhae“, gegeben. Abgesehen davon, dafs, wie bereits an einer anderen Stelle der „Pharm. Zeit.“ moniert wurde, nach der erwähnten Vorschrift die Verwendung der Ipecacuanhae in einer Form erfolgen soll, welche von vornherein ganz unstatthaft ist, mag hier eine Äufserung von G. Vulpius, einem der anerkannt tüchtigsten deutschen Apotheker, über die Infusa sicca Platz finden: „Kein Zweifel kann darüber obwalten“, sagt derselbe in der Pharm. Centralh. 27, p. 168, „dafs die Substitution eines Infusum siccum getauften Präparats an Stelle eines vom Arzte verordneten frischen Infusums unter gar keinen Umständen und unter gar keinem Vorwande zulässig ist, wobei die Frage, ob dann ein Infusum berechnet werden dürfe, von sehr untergeordneter Bedeutung ist. Mit gleichem Rechte hätte man schon längst anstatt der Infusa und Dekrete aus Bequemlichkeitsrücksichten Lösungen der offizinellen Extrakte verwenden können.“

Lipanin, ein Ersatzmittel für Leberthran. Von J. v. Mering. Von dem zum inneren Gebrauch tauglichen Leberthran unterscheidet man im Wesentlichen zwei Sorten: 1. den farblosen oder blafsgelben Leberthran (gewöhnlich Medizinaldampfthran genannt), welcher aus frischen Lebern durch Erwärmung im Wasserbade dargestellt wird und bei mäfsigem Fischgeruche neutrale oder ganz schwach saure Reaktion zeigt; 2. den hellbraunen oder braungelben Thran, welcher aus nicht mehr ganz frischen, teilweise schon gefaulten Lebern gewonnen wird und bei sehr deutlichem Fischgeruch stark sauer reagiert.

Die unbestritten günstige Wirkung des Leberthrans hat man in verschiedener Weise zu erklären versucht. Die Einen legten besonderes Gewicht auf das in demselben enthaltene Jod, Andere erklärten die Wirkung aus seinem Gehalte an Gallenbestandteilen, wieder Andere wiesen auf den Gehalt an Trimethylamin hin, endlich meinte man auch, Leberthran sei nichts als Fett und jedes andere Fett müsse das Nämliche leisten. Die richtige Erklärung liegt in dem von Buchheim gegebenen Hinweise, dafs der Leberthran sich vor den übrigen fetten Ölen durch einen mehr oder minder grofsen Gehalt an freien Fettsäuren auszeichnet, und gegenwärtig sind die meisten Pharmakologen der Ansicht, dafs die freien Fettsäuren es sind, welche die leichte Resorbierbarkeit und hierdurch den therapeutischen Wert des Leberthrans bedingen. Gelangt nämlich der Leberthran in den Darm, so werden seine Fettsäuren sogleich ohne Mitwirkung des Pancreassaftes in Seifen übergeführt, letztere emulgieren das übrige Fett und begünstigen die Resorption desselben. Es wird daher

beim Gebrauch des Leberthrans unter sonst gleichen Bedingungen weit mehr Fett resorbiert und für die Ernährung nutzbar gemacht, als bei Anwendung der gewöhnlichen nur aus Glyceriden bestehenden Fette.

Nicht alle Leberthransorten enthalten aber Fettsäuren in genügender Menge, und wenn viele Ärzte den dunkleren Sorten von Leberthran gegenüber den hellen den Vorzug einräumen, so erklärt sich dies daraus, dafs letztere nur minimale Mengen von Fettsäuren enthalten, sich nicht emulgieren und demgemäfs nur schwer resorbiert werden. Von der Emulgierbarkeit eines Leberthrans infolge seines Gehaltes an Fettsäuren kann man sich leicht überzeugen; mit verdünnter Sodalösung zusammengebracht, bildet farbloser Leberthran (Dampfleberthran) keine Emulsion, während sich die hellbraunen (sauren) Sorten sehr bald und innig emulgieren. Verfasser bestimmte die Menge der freien Fettsäuren in den verschiedenen Sorten und fand, dafs die farblosen oder fast farblosen Thrane (Meyer's, Möller's, Baschin's etc. Dampfthran) 0,18 bis 0,71 Proz. Ölsäure, die madeirafarbigen Sorten aber 2,54 bis 5,07 Proz. Ölsäure enthalten. (Der hohe Säuregehalt in den braunen Thransorten ist nach dem Verfasser vielleicht dadurch zu erklären, dafs sich in den zur Bereitung dienenden nicht mehr frischen, teilweise in Fäulnis befindlichen Lebern freie Ölsäure bildet.)

v. Mering suchte nun ein Ersatzmittel herzustellen, welches, abgesehen von einem konstanten Gehalt an freier Säure, vor dem Leberthran bezüglich des Geschmackes und der Verdaulichkeit den Vorzug verdiene. Im Olivenöl, welches einen partiellen Verseifungsprozefs durchgemacht hat und danach 6 Proz. freie Ölsäure enthält, glaubt derselbe ein nach jeder Richtung hin befriedigendes Ersatzmittel gefunden zu haben. Dasselbe wird von der bekannten Firma Kahlbaum in Berlin dargestellt und unter dem Namen „Lipanin" (λιπαίνειν, fettmachen, mästen) in den Handel gebracht. Das Lipanin hat das Ansehen eines guten Olivenöls, schmeckt auch wie dieses, wird gut vertragen und in Folge seiner Emulsionsfähigkeit leicht resorbiert. In allen Fällen, wo die Anwendung von Leberthran indiziert ist, wird das Lipanin einen vorzüglichen Ersatz geben. (*Therap. Monatsh. durch Med. Centr.-Zeit.*)

Magnesium salicylicum. Das Magnesiumsalicylat, ebenfalls ein Präparat der chemischen Fabrik F. von Heyden Nachfolger, wird in der Weise dargestellt, dafs man die Salicylsäure in Wasser löst, der bis zum Sieden erhitzten Lösung so viel Magnesiumcarbonat hinzusetzt, bis die Lösung vollständig damit gesättigt ist und schliefslich das Salz zum Auskrystallisieren bringt. Die ausgeschiedenen Krystalle bilden lange farblose Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, sauer reagieren und einen etwas bitteren Geschmack haben. Sie haben die Formel $(C_6H_4{}^{COO}_{OH})_2Mg + 4H_2O$. Das Mittel wird gegen Abdominaltyphus empfohlen, wie das seit ein paar Jahren bekannte Bismutum salicylicum, soll vor diesem aber mancherlei Vorzüge haben und auch in gröfseren Dosen (6 bis 8 g täglich) keinen unangenehme Nebenwirkungen verursachen.

Schwefel-Carbolsäure als Desinfektionsmittel. Nach Versuchen von E. Laplace ist eine Mischung von roher Schwefelsäure mit roher Carbolsäure ein ganz vorzügliches Desinfektionsmittel. Zur Darstellung desselben mischt man gleiche Gewichtsteile roher Schwefelsäure und roher 25 proz. Carbolsäure gut durch, erhitzt kurze Zeit und läfst dann erkalten. Die so erzielte Mischung löst sich leicht und schnell in Wasser, während die rohe Carbolsäure vorher nur zum Teil in Wasser löslich war.

Die Versuche zeigten, dafs Milzbrandsporen nach 48stündigem Verweilen in einer 4proz. Lösung oder nach 72stündigem Verweilen in einer

2proz. Lösung der Schwefel-Carbolsäure getötet wurden. Die Wichtigkeit dieses Befundes ergibt sich aus dem Vergleich, dafs eine 2proz. Lösung reiner Carbolsäure Milzbrandsporen nicht zu töten vermag. Nur die sauren Sublimatlösungen von 0,1 Proz. Gehalt besitzen stärkere desinfizierende Kraft; vor diesen aber hat das neue Desinfektionsmittel den Vorzug der relativen Ungiftigkeit bei gleichfalls sehr niederem Kostenpreise. (*Durch Pharm. Zeit.*)

Aufbewahrung von Schwefelwasserstoffwasser. A. Schneider stellte über die Haltbarkeit des Schwefelwasserstoffwassers je nach seiner Aufbewahrung eine Reihe von Versuchen an, aus denen sich ergeben hat, dafs die beste Aufbewahrungsart für dieses Reagens eine schwarze Glasstöpselflasche ist, deren Stöpsel mit Vaselin gut gedichtet (dick eingeschmiert) ist. In einer solchen Flasche aufbewahrt, erwies sich Schwefelwasserstoffwasser, bei täglich einmaliger Öffnung der Flasche und Entnahme einer kleinen Menge des Wassers, noch nach ca. $2^1/_2$ Monaten von starkem Geruche, während beispielsweise der Inhalt einer halbweifsen Flasche mit Glasstöpsel (welcher „wasserdicht“ schlofs) bei sonst gleicher Behandlung schon nach sechs Tagen und der Inhalt einer halbweifsen Flasche mit Korkstöpsel nach 24 Tagen völlig geruchlos war. Die Umstände, unter denen Schwefelwasserstoffwasser unwirksam wird, sind nach Verf. in erster Linie Verdunstung und Zersetzung im Lichte; die Gegenwart von Luft scheint bei Lichtabschlufs nicht sonderlich störend zu wirken. (*Pharm. Centralh. 29, p. 118.*)

Die Bestimmung des Nikotingehaltes in Tabakextrakten, die zwar ein direktes pharmaceutisches Interesse nicht hat, aber doch mit der viel behandelten Frage der Wertbestimmung in engem Zusammenhange steht, führt J. Biel in der folgenden, sich an das von R. Kifsling (Archiv Band 223, S. 852) für die Bestimmung des Nikotins in Tabakblättern angegebenen Verfahren anschliefsenden Weise aus: Das Extrakt wird mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge versetzt, worauf man einen lebhaften Dampfstrom durch den Kolben hindurchleitet und so lange destilliert, bis das Destillat keine alkalische Reaktion mehr zeigt. Das Destillat wird mit Schwefelsäure schwach sauer gemacht, auf etwa den zehnten Teil abgedampft, mit Natronlauge alkalisch gemacht und nun sechsmal mit Äther ausgeschüttelt. Die Ausschüttelungen werden abgedampft, um den Äther und eine etwa aufgenommene geringe Menge Ammoniak zu entfernen, der Rückstand wird mit $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure aufgenommen und der Überschufs der letzteren nach Zusatz von Rosolsäurelösung mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge zurücktitriert. Es wurden mehrere Sorten Tabakextrakt nach dieser Methode untersucht. Beispielsweise ergaben 17,859 eines Extrakts, mit Natronlauge im Wasserdampfstrome destilliert, circa 1 l Destillat; in der Weise, wie oben beschrieben, behandelt, sättigten die drei ersten Ausschüttelungen 7,974 ccm Normalsäure, entsprechend 7,284 Proz. Nikotin, die nächsten drei Ausschüttelungen gaben noch 0,200 Proz., in Summa 7,484 Proz. Nikotin. — Ein Gehalt von ca. 7 Proz. Nikotin entspricht einem guten Extrakte. Verf. hatte auch ein Extrakt in Händen, welches nur 1,65 Proz. Nikotin enthielt und sich bei weiterer Untersuchung als mit Melasse verfälscht erwies. (*Pharm. Zeit. f. Rufsl. 27, p. 3.*) *G. H.*

Vom Auslande.

Der Nachweis von Acetanilid wird von Vitali ausführlich besprochen und dabei über einige von ihm erhaltene Farbenreaktionen Mitteilung gemacht, welche jedoch zum Teil nicht neu sind. Wird eine Spur

Acetanilid mit Chlorkalklösung übergossen und ein kleiner Phenolkrystall hinzugegeben, so entsteht anfänglich keine Veränderung, aber nach einiger Zeit eine sich fortwährend steigernde Blaufärbung. Es ist dieses die bekannte Indophenolreaktion.

Bringt man etwas Acetanilid zu einer schwefelsauren Lösung von Kaliumchlorat, so entsteht eine rote, beim Erhitzen intensiver werdende und durch Wasserzusatz in Gelb übergehende Färbung.

Wird Acetanilid mit etwas festem Kaliumnitrit gemischt und etwas konzentrierte Salzsäure hinzugegeben, so entsteht eine gelbe, beim Erwärmen in Grün und Blau übergehende Färbung, während der schliefsliche Verdunstungsrückstand gelbrot ist und durch Ammoniakzusatz reiner rot wird.

Im Harn vermochte Vitali nach Darreichung von Acetanilid dieses nicht nachzuweisen. Zwar gibt er zu, dafs in dem untersuchten Harne ein Stoff vorhanden gewesen sei, welcher durch Behandlung mit Kali in der Wärme eine in Äther lösliche Substanz liefere, die gleich dem Antifebrin mit Calciumhypochlorit und Phenol die Indophenolreaktion zeige, allein er fand ein solches Verhalten bei jedem Harn und vermutet, dafs jener Stoff eben der Harnstoff selbst sei, welcher bei jener Behandlung Ammoniak abspalte und daher jene Blaufärbung veranlasse. *L'Orosi, 1888 Gennaio, p. 1.*)

Diterpilen hat Lafont das Reaktionsprodukt von Ameisensäure höchster Konzentration auf Citren getauft. Dieser nach der Formel $C^{20}H^{32}$ zusammengesetzte Kohlenwasserstoff entsteht gleichmäfsig bei gewöhnlicher sowie bei höherer Einwirkungstemperatur. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 185.)*

Optisch verschiedene Isomere des Cinchonins, deren Existenz sie auf Grund theoretischer Erwägungen vermuteten, haben Jungfleisch und Léger in gröfserer Zahl hergestellt, indem sie eine Lösung von Cinchonin in seinem vierfachen Gewicht einer Mischung aus gleichen Teilen Schwefelsäure und Wasser 48 Stunden lang am Rückflufskühler bei 120° im Sieden erhielten. Aus der stark verdünnten Flüssigkeit fällt Natron einen käsigen, bald in eine harzige Masse übergehenden Niederschlag, welcher beinahe ganz aus folgenden 6 Basen besteht, die sämtlich gleich dem Cinchonin nach der Formel $C^{19}H^{22}N^{2}O$ zusammengesetzt sind:

1. Cinchonibin, unlöslich in Äther, ein in kaltem Wasser wenig lösliches Succinat gebend, rechtsdrehend, $a_D = + 175{,}8^0$ in 0,75 proz. alkoholischer Lösung.
2. Cinchonifin, unlöslich in Äther, Succinat leicht löslich, rechtsdrehend, $a_D = + 195^0$ in 0,75 proz. alkoholischer Lösung.
3. Cinchonigin, löslich in Äther, leicht lösliches Chlorhydrat, linksdrehend, $a_D = - 60{,}1^0$ in 1 proz. Lösung.
4. Cinchonilin, ätherlöslich, unlösliches Dijodhydrat, rechtsdrehend, $a_D = + 53{,}2^0$ in 1 proz. Weingeistlösung.
5. α-Oxycinchonin, unlöslich in Äther, Haloidsalze sehr wenig löslich, rechtsdrehend, $a_D = + 182{,}56^0$ in 1 proz. Lösung.
6. β-Oxycinchonin, unlöslich in Äther, leicht lösliche Haloidsalze, rechtsdrehend, $a_D = + 187{,}14^0$ in 1 proz. Lösung.

(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. VXII, p. 177.)

Den Wert einer von Atmungsprodukten freien Luft für Phthisiker haben Brown-Séquard und d'Arsonval experimentell bewiesen, indem sie Meerschweinchen und Kaninchen, denen Tuberkelsubstanz unter die Haut gespritzt war, in sehr günstige hygiënische Bedingungen brachten dadurch, dafs sie die Tiere in freier Luft unter einem Überdach auf reinlichem Lager und gut genährt weiter leben liefsen. Von 108 so be

handelten Geschöpfen erkrankte nicht ein einziges an Phthise, während die gleichfalls mit Tuberkelsubstanz geimpften, aber dann in der gewöhnlichen Weise in Ställen untergebrachten Tiere zum grofsen Teile jener Krankheit zum Opfer fielen. Auf Grund dieser Erfahrung wurde ein Apparat konstruiert, welcher die Bestimmung hat, sämtliche ausgeatmete Luft aus Schlafzimmern zu entfernen. Derselbe besteht in einer Art von Rauchfangmantel, welcher, an einem neben dem Bette stehenden Stative verschiebbar, durch eine U-förmig gebogene und gleichfalls aus Blech gearbeitete Röhre mit dem Schornstein des Hauses oder durch eine Fensteröffnung mit dem Freien in Verbindung steht. An einer Stelle der Röhre ist eine Gasflamme oder sonstige Heizvorrichtung eingeschaltet, wodurch fortwährend die von dem im Bette Liegenden ausgeatmete Luft durch den in nicht zu weiter Entfernung von dessen Munde schwebenden Rauchfang abgesaugt und aus dem Zimmer entführt wird, eine Vorrichtung, deren Benutzung nicht nur für Phthisiker, sondern auch für Gesunde in kleinen Schlafräumen empfohlen wird. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 200.*)

Die Giftigkeit ausgeatmeter Luft haben Brown-Séquard und d'Arsonval studiert. Nach ihnen enthält die ausgeatmete Luft fast stets oder vielleicht immer Ammoniak, jedoch in einer zur Erklärung der giftigen Wirkung solcher Luft durchaus unzureichenden Menge, daneben aber noch Spuren organischer Stoffe, welche, wenn sie überhaupt nicht schon bei ihrem Austritt aus den Luftwegen in einem Fäulniszustande sich befinden, doch grofse Neigung haben, sich selbst bei niederer Temperatur sehr rasch zu verändern. Mit Atmungsprodukten beladene Luft ist keineswegs nur durch ihren Kohlensäuregehalt nachteilig, denn ein Zusatz von 1 Proz. Kohlensäure zu sonst reiner Luft macht diese in keiner Weise schädlich, während eine sog. verdorbene Zimmerluft bei gleichem Kohlensäuregehalt sich als sehr nachteilig für die Gesundheit erweist. Durch Einspritzung eines Wassers, welches man in die Luftwege eines Hundes oder Kaninchens injiziert und dann wieder entnommen hatte, sowie eines solchen, durch welches die von diesen Tieren oder von Menschen ausgeatmete Luft passieren mufste, in die Blutgefäfse ebensolcher Tiere wurde mit dem Tode endende Vergiftung hervorgerufen, obgleich die Menge dieser giftigen Substanz in der gesamten von einem Menschen täglich ausgeatmeten Luft nicht über 0,02 g betragen soll. Seiner chemischen Natur nach ist dieses Gift ein Alkaloid, wie denn auch die Lungenflüssigkeit alkalisch reagiert. Durch Aufkochen wird die Giftigkeit der letzteren bei Einspritzungen nicht vermindert. Wenn somit schlechte Zimmerluft Phthise hervorruft, so thut sie es nicht durch einen etwaigen Bazillengehalt, sondern durch einen solchen an der erwähnten giftigen chemischen Verbindung. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 203.*)

Die Abwesenheit von Kupfer in Weinen aus Trauben, welche nebst den Rebstöcken eine Behandlung mit Kupferpräparationen erfahren hatten, besitzt etwas Auffallendes, ist aber eine längst festgestellte Thatsache. Jetzt hat Chuard nachgewiesen, dafs sich das im Moste allerdings vorhandene Kupfer teils als Malat, teils als Tartrat, und ferner auch, besonders aus der Hefe, als Sulfid abscheidet. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 207.*)

Ein Glykol in den Zuckergärungsprodukten ist von Henninger und Sanson aufgefunden worden. Dieselben liefsen 12 kg Zucker mit Bierhefe in passend verdünnter Lösung vergären und unterwarfen das Produkt in einem sehr vollkommenen Fraktionierungsapparat der Destillation. Dabei wurde neben einer Menge anderer Alkohole u. s. w. auch eine

zwischen 178 und 179° übergehende Flüssigkeit erhalten, welche sich als vollständig übereinstimmend erwies mit dem Isobutylenglykol, welches man durch Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Isobrombutylen gewinnt. Die oben genannte Zuckermenge lieferte im ganzen 37 g des bezeichneten Glykols. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 183.*)

Basen im Blute sind von Wurtz nachgewiesen worden. Dieselben sind teilweise flüchtig, teilweise fix. Die letzteren werden durch die Nieren aus dem Körper entfernt, während die flüchtigen denselben wenigstens zu einem Teile auf dem Wege der Atmung verlassen. Der Autor liefs vermittelst eines besonderen, die Mitführung von Speichel oder festen Teilen ausschliefsenden Apparates Massen von ausgeatmeter Luft durch eine 1 proz. Oxalsäurelösung streichen, beseitigte den Überschufs der letzteren vorsichtig durch Kalk, sättigte das Filtrat mit Salzsäure genau und dampfte im Vakuum ein. Der verbleibende Rückstand besteht teils aus Chlorammonium, teils aus dem Chlorhydrat einer organischen Basis, welche mit den allgemeinen Alkaloidreagentien wohl charakterisierte Niederschläge gibt und in der Lösung des salzsauren Salzes bei 100° einen eigenartigen Geruch verbreitet. Weiteres steht noch aus. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 164.*)

Adonis aestivalis ist in der letzten Zeit wiederholt als ein gutes Herzmittel empfohlen worden. Neuerdings hat über diesen Gegenstand Borgiotti wieder eine sehr umfangreiche klinische Studie angestellt und veröffentlicht. Hiernach darf man von Anwendung der Adonis aestivalis, einer in Italien besonders häufigen Pflanze, bei den meisten Herzerkrankungen günstige Erfolge erwarten, und zwar mindestens in gleichem Grade wie von den anderen bisher zu gleichem Zwecke verwendeten Adonisarten. Man benutzt den Aufgufs von 20 bis 30 g, innerhalb 24 Stunden zu verbrauchen, und kann mehrere Wochen hindurch mit der Weitergabe fortfahren, vorausgesetzt, dafs die Nierenfunktionen der Patienten nicht gestört sind, so dafs die Wiederausscheidung nicht gehemmt erscheint. Als Diureticum kann das Mittel bei fettiger Degeneration des Herzens auch dann noch mit Vorteil verwendet werden, wenn man auf seinen günstigen Einflufs zur Beseitigung von Zirkulationsstörungen verzichten mufs. In Fällen, bei welchen Digitalis im Stiche läfst oder kontraindiziert ist und vielleicht schon Nachteile für den Kranken herbeigeführt hat, kann Adonis aestivalis gleichfalls noch mit Aussicht auf Erfolg benutzt werden. (*Annali di Chim. e di Farmac. 1888, Gennaio, p. 3*) *Dr. G. V.*

Die Wurzel von Asparagus ascendens wird von Dr. Dymock als Ersatz für die teuren Salepknollen empfohlen. Dieselbe wird aus Indien nach England gebracht und ist ausgezeichnet durch eine elfenbeinweifse Farbe und besitzt einen süfslichen Geschmack. Die ca. 1 Zoll langen und 2 Linien dicken Stücke sind gedreht und von harter Konsistenz. *(Pharm. Journ. Transact. Ser. III., No. 923, p. 745.)*

Krystallwassergehalt des Morphins. Die bisherige Ansicht, dafs Morphin $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$ sein Krystallwasser bei einer über 100° C. liegenden, gewöhnlich zu 120° angegebenen Temperatur verliere, wird durch eine Reihe von Versuchen von D. B. Dott widerlegt. Dieselben wurden in dem Laboratorium von Prof. T. R. Fraser ausgeführt, und zwar sowohl mit aus Alkohol auskrystallisiertem, als auch mit Ammoniak aus Morphinsalzlösungen gefälltem Morphin. Schon eine Temperatur von ca. 90° C. war im Stande, sämtliches Krystallwasser auszutreiben, und bei diesen Versuchen wurde auch gefunden, dafs der Wassergehalt, in Prozenten ausgedrückt, aus 10 Proben im Mittel 6,56 Proz. betrug, übereinstimmend mit den Angaben von Matthiessen und Wright, welche

denselben zu 6,40 Proz. gefunden haben. Die Formel $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$ entspricht in Prozenten ausgerechnet jedoch nur einem Wassergehalt von 5,94 Proz., also 0,62 Proz. weniger, als im Mittel bei einer Reihe von Versuchen gefunden wurde.

Diese Resultate führen D. B. Dott zu dem Schlusse, dafs Morphin nicht mit einem Molekül, sondern mit $1^1/_8$ Molekül Wasser krystallisiert, was in Prozenten ausgerechnet einem Wassergehalte von 6,63 Proz. entsprechen würde. Es wäre deshalb angezeigt, für Morphin die chemische Formel $8C_{17}H_{19}NO_3 + 9H_2O$ zu schreiben. *(Pharm. Journ. Transact. Ser. III., No. 922, p. 701.)*

Über das zweite Alkaloid der Cocablätter des **Hygrin** berichtet Ralph Stockman, dafs die Ansicht ausgesprochen worden sei, dasselbe komme nicht fertig gebildet in den Cocablättern vor, sondern sei ein Zersetzungsprodukt des Cocaïns und bilde sich erst bei der Darstellung des letzteren. Aus kleinen Mengen getrockneter Cocablätter konnte auch Stockman kein Hygrin erhalten, und einige Cocaïnfabrikanten erhielten auch bei der Darstellung des Cocaïns im grofsen aus trockenen Blättern gar kein oder nur sehr wenig Hygrin, es erscheint daher die Annahme berechtigt, dafs das flüchtige und flüssige Hygrin sich beim Trocknen der Blätter verflüchtigt. Dagegen gelang es Stockman, aus einem weingeistigen Extrakte der frischen Blätter eine relativ grofse Menge Hygrin darzustellen. Aus einer zur Untersuchung zugesandten Tinktur der grünen Blätter erhielt er durch Eindampfen zur Syrupsdicke, Digestion mit Kalkhydrat, Extraktion mit Äther und Verdampfung des Äthers eine dicke braune Substanz von brennend bitterem Geschmack, durchdringendem Geruch und stark alkalischer Reaktion, die offenbar aus einem Gemisch von Cocaïn und Hygrin bestand. Durch Destillation mit Wasser ging ein Teil des Hygrins mit den Wasserdämpfen über, ein durch die fein verteilten Hygrinpartikelchen milchiges Destillat liefernd, woraus sich nach einiger Zeit braune Hygrintropfen am Boden des Gefäfses ansammelten. Aus drei Proben Cocaïnmutterlauge erhielt Stockman durch die gleiche Behandlung ebenfalls Hygrin als denselben braunen ölartigen Körper mit dem charakteristischen Geruch und brennenden Geschmack. Dasselbe stellt eine äufserst irritierende Substanz dar, von der ein Tropfen auf die Zunge gebracht eine brennende Empfindung hervorbringt. Ein Tropfen mit Wasser gemischt und Fröschen unter die Haut eingespritzt brachte keine speziellen Erscheinungen hervor, aber die Tiere wurden immer schwächer und starben schliefslich. Bei allen Fällen zeigte sich an den Injektionsstellen eine sehr starke Irritation, während die Muskeln an dem ganzen Körper, die Eingeweide sowie die serösen Häute zahlreiche kleine Blutungen aufwiesen, herrührend durch lokale Irritation kleiner im Blutstrom anwesender Hygrinpartikel. Es ist daher von Wichtigkeit, für therapeutische Zwecke Cocaïnpräparate zu verwenden, die sorgfältig von Hygrin befreit worden sind.

Eine ähnliche Reizwirkung auf die Schleimhäute bringen auch die bei der Zersetzung des Cocaïns entstehenden Benzoësäureäther hervor. *(Pharm. Journ. Transact. Ser. III, No. 922, p. 701.)*

Rutin und Quercitrin, die teils für identische, teils für verschiedene Körper gehalten wurden, hat E. Schunck näher untersucht und miteinander verglichen. Zu diesen Vergleichen diente ein aus der Quercitronrinde dargestelltes Quercitrin, welches die von Liebermann und Hamburger angegebenen Eigenschaften und Zusammensetzung besafs. Das Rutin stammte aus Buchweizenblättern. Die Vergleichung beider Stoffe ergab, dafs dieselben zwar eine sehr grofse Ähnlichkeit aufweisen,

dafs sie sich jedoch sowohl in einigen physikalischen Eigenschaften, als auch in ihrer chemischen Zusammensetzung von einander unterscheiden. Mit verdünnten Säuren liefert sowohl Quercitrin als auch Rutin: Quercetin und Isodulcit, aber nicht in gleichen Mengenverhältnissen. Die Analyse ergab für Rutin die Formel $C_{42}H_{50}O_{25}$; mit Säuren spaltet es sich durch Wasseraufnahme nach der Gleichung:

$$C_{42}H_{50}O_{25} + 4\,H_2O = C_{24}H_{16}O_{11} + 3\,C_6H_{14}O_6,$$

dasselbe leitet sich daher ab aus einem Molekül Quercetin und drei Molekülen Isodulcit, während sich das Quercitrin ableitet aus einem Molekül Quercetin und zwei Molekülen Isodulcit und die Formel $C_{36}H_{38}O_{20}$ besitzt. *(Pharm. Journ. Transact. Ser. III, No. 920, p. 672.)* *J. Sch.*

C. Bücherschau.

Bakteriologische Diagnostik. Hilfstabellen beim praktischen Arbeiten von J. Eisenberg. II. Aufl. Hamburg, L. Vofs. 1888. Preis 5 Mark.

In der vorliegenden zweiten Auflage haben die Tabellen eine wesentlich andere Gestalt angenommen als in der vor zwei Jahren erschienenen ersten Auflage.

Der Fachmycologe wird diese gedrängte Übersicht oft benutzen können, und für solche, die sich seltener mit Pilzuntersuchungen befassen und doch zuweilen in die Lage kommen, eine mikroskopische Analyse machen zu müssen, ist das kleine Werk unentbehrlich. Etwas Vollkommenes wollte der Verfasser nicht bieten, und daher wollen wir manche Mängel übergehen; dennoch möchte es wohl erwünscht sein, in einer folgenden Neubearbeitung der Litteratur noch etwas mehr Platz zu gönnen. Wenn es auch in erster Linie ein kurzer Leifaden für Lernende sein soll, so hat auch der Anfänger das Bedürfnis, sich weitere Informationen in den Originalarbeiten zu suchen, und es würde eine grofse Zeitersparung sein, wenn man in einem Werke finden kann, was man sonst in zwei, drei, vier anderen nachschlagen soll. Im Gegensatz zur ersten Auflage sind ja einige Litteraturnachweise gegeben, welche jedoch nur in dem Falle genügen können, wenn die Originalarbeiten des Entdeckers oder desjenigen Forschers genannt werden, welcher die betreffenden Pilzspezies genau durchgearbeitet hat. Ein Hinweis auf Lehrbücher genügt nicht. Die älteren Arbeiten sind nicht berücksichtigt und neue Namen oft für längst bekannte und benannte Spezies gegeben. Es ist die Pflicht eines Jeden, dafür zu sorgen, dafs die Nomenklatur von Synonymen möglichst frei gehalten wird. Wie lästig ein solches Namengeben für die Nachwelt ist, zeigt uns das Reich der Agarici, wo wir für einen Pilz sehr oft zehn und mehr Synonyme finden. Es ist dann eine Heidenarbeit, sich als Anfänger durch diese verschiedenen Benennungen durchzufinden.

Wenn die früheren Beobachter auch nicht immer in der Lage gewesen sind, die einzelnen Spezies zu isolieren, weil die Plattenkulturen damals nicht bekannt waren, so waren doch die Spezies beobachtet und benannt, und zwar oft besser benannt, als manche neue Benennungen sind, wie Proteus-Closteridium.

Dafs der Verfasser in einigen Fällen sehr weit zurückgegriffen hat, beweist uns Bacillus subtilis, der mit dem Namen „Ehrenberg“ geschmückt wird, obgleich man in den meisten Fällen Cohn als Autor anführt.

Man könnte ja mit demselben Recht Leeuwenhoek als Entdecker anführen, der doch schon im Jahre 1643 die beweglichen Bazillen gesehen hatte.

Die meisten neueren Werke über Spaltpilze leiden an einer schroffen Einseitigkeit. Man sieht denselben auf den ersten Blick an, dafs die Bücher nur für Ärzte geschrieben sind, die botanischen oder chemischen Arbeiten mit und über Spaltpilze werden nicht beachtet. Und selbst dasjenige, was dem Praktiker täglich in die Augen fällt, ist oft recht schlecht weggekommen.

Ich erwähne nur, dafs Dr. Eisenberg die grosse Gattung Spirillum gar nicht kennt und von den Saccharomyceten, die bei den meisten Lichtplattenkulturen in den verschiedensten Farben auftreten, nur die eine „Rosa Heefe“ anführt. Aber auch die verschiedenen Leptothrix-Arten, welche im lebenden Körper vorkommen, sind nicht erwähnt.

Es sind im ganzen 138 Spezies angeführt; dem Anfänger würde noch mehr gedient sein, wenn alle Spezies, die irgendwo einmal beschrieben sind, hier aufgeführt würden; ohne den Umfang des kleinen Werkes wesentlich zu vergrössern, wäre die Bereicherung durch Einschränkung und Abkürzung der Beschreibung leicht zu erreichen.

Trotz dieser wesentlichen Mängel möchte ich die Tabellen nochmals allen Kollegen zur Anschaffung empfehlen, denn wir haben zur Zeit nichts Besseres an dessen Stelle zu setzen. Die angeführten 138 Mikroorganismen sind hinreichend genau beschrieben, so dafs jeder in der Lage ist, eine systematische Bestimmung vorzunehmen. *Marpmann.*

Die natürlichen Pflanzenfamilien nebst ihren Gattungen und wichtigeren Arten etc. von A. Engler und K. Prantl, Leipzig. Verlag von W. Engelmann, 1888. Lieferung 16 und 17. Die erstere beginnt mit Besprechung der Nymphaceae (von R. Caspary), erläutert durch 36 Einzelbilder in 11 Figuren und 1 Holzschnitttafel (die Victoria regia Lindl. im Amazonenstrom darstellend), einer Familie, die in der tropischen Zone, besonders in Südamerika, ihre gröfste Verbreitung findet. Nach Angabe der wichtigsten die Familie betreffenden Litteratur, der Merkmale, über geographische Verbreitung, ihre verwandtschaftlichen Beziehungen, Nutzen und Beschreibung der Vegetationsorgane folgt dann eine Charakteristik der Gattungen und der einzelnen Spezies, von denen Nymphaea alba und candida Presl., Nuphar pumilum und luteum Smith der gemäfsigten Zone der alten Welt angehören. Darauf folgen die Ceratophyllaceae und Lactoridaceae, bearbeitet von A. Engler, die Trochodendraceae, Anonaceae und Myristicaceae, Magnoliaceae von K. Prantl. Mit Ausnahme der Ceratophyllaceen gehören diese Familien den Tropen an, von den Magnoliaceen werden M. macrophylla Mich., glauca L., acuminata L. in Europa als Ziersträuche kultiviert. Am Schlufs der Lieferung beginnen die Ranunculaceae (K. Prantl), die eine eingehendere Betrachtung erfahren. Lieferung 17 bringt zunächst den Schlufs der Bromeliaceae. Hieran schliefsen sich die aufsereuropäischen Commelinaceae und Pontederiaceae, von S. Schönland in Oxford, und die Philydraceae, von Engler bearbeitet; mit der Fortsetzung und dem Abschlufs der Iridaceae endet die Lieferung. Die Besprechung der aufgeführten Familien erfolgt in der oben angegebenen Reihenfolge, allen sind zahlreiche Einzelbilder beigefügt. Für die Gediegenheit des Inhaltes bürgen die Namen der Herren Bearbeiter. *Bertram.*

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstrasse 32.

1888. April.[2]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XV. Jahrgang, Bd. 226, Hft. 8. (3. Reihe, Bd. 26, Hft. 8.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins.

Herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin.

Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

Inhalt:

A. Originalmitteilungen.

Seite

Dr. Friedrich Wilhelm und Ernst Schmidt, Über die Berberisalkaloide 329

B. Monatsbericht.

Seite

G. Lunge, Zur Theorie des Bleikammerprozesses 365

M. Lange, Die Einwirkung von Schwefel auf die Salze der aromat. Oxyverbindungen . . 366

O. Loew, Über die Kondensation des Formaldehyds . . 367

Fr. Rüdorff, Calciumkupferacetat 367

H. Bergreen, Über das Thiophosgen 367

Bouchardat, Einwirkung von Brom auf Jodoform 368

Gerh. Krüfs, Über ein neues Vorkommen des Germaniums 368

Th. Weyl, Über die Giftigkeit des Saffransurrogats 368

Joh. Wislicenus, Über die Lage der Atome im Raume 368

G. Georgievics, Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolin 369

E. Donath und F. Müllner, Trennung des Zinnoxydes von Wolframsäure 369

Chinapflanzung in Java 369

Prof. Church, Vorkommen des Aluminiums in blühenden Pflanzen 369

R. A. Cripps, Zum toxikologischen Nachweis von Strychnin 370

Dr. Araujo, Hydrargyrum salicylicum 370

Milch und Butter 370

Wein 372

Bakteriologisches 373

C. Bücherschau.

Seite

Dr. Chr. Heinzerling, Abrifs der chemischen Technologie mit besonderer Rücksicht auf Statistik und Preisverhältnisse 376

Ausgegeben den 30. April.

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 ℳ.

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstrafse No. 3/4, einzusenden.

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3300 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Püllnaer Bitterwasser

in Krügen und Glasflaschen. [15]

Anton Ulbrich, Püllna, Böhmen.

Das Gesamt-Verzeichnis

des

Inhalts der Archivjahrgänge

1858—1873

wird den Vereinsmitgliedern gebunden und franco gegen Einsendung des Selbstkostenpreises von ℳ 3.— (und 5 ₰ Bestellgeld bei Posteinzahlung) auf Verlangen zugeschickt von dem **Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstr. 3/4.**

Einband-Decken

zum

Archiv der Pharmacie

für 1887

ganz in der bisherigen Ausführung, Kaliko-Decken mit vorgedrucktem Titel und Rückentitel in Goldschrift, können gegen Einsendung von **70** ₰ in Briefmarken franko bezogen werden von dem

Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,

Berlin SW. 12, Zimmerstrasse 3/4.

ARCHIV DER PHARMACIE.

26. Band, 8. Heft.

A. Originalmitteilungen.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

16. Über die Berberisalkaloide.

(Zweite Mitteilung.)[1]

I. Hydrastin.

Von Dr. Friedrich Wilhelm.

Das Hydrastin wurde im Jahre 1851 von Durand[2]) in der Wurzel von *Hydrastis canadensis L.*, einer im nördlichen Amerika einheimischen Ranunculacee, entdeckt, ohne jedoch von diesem Forscher als ein chemisches Individuum charakterisiert zu werden. Die ersten exakten Angaben über diese Base rühren daher erst von Perrins[3]) und von Mahla[4]) her, und zwar stellte letzterer, auf Grund der Analysen der freien Base, des Platindoppelsalzes und des Hydrochlorats, hierfür die Formel $C^{22}H^{23}NO^{6}$ auf. In neuerer Zeit studierte Power[5]) das Verhalten des Hydrastins gegen Alkaloidreagentien, gegen Jodäthyl, gegen Wasserstoff im *statu nascendi* und gegen schmelzendes Kalihydrat. In den analytischen Daten, welche bei der Untersuchung der freien Base, des Golddoppel-

---

[1]) Vergl. Arch. d. Pharm. 1887. Weitere, diese Alkaloidgruppe betreffende Mitteilungen werden erfolgen, sobald die bezüglichen Untersuchungen, deren Resultate zum Teil bereits in Inaugural-Dissertationen niedergelegt sind, einen gewissen Abschlufs gefunden haben.

[2]) Amer. Pharm. Journ. 23, p. 112.

[3]) Chem. Centralbl. 1862.

[4]) Chem. Centralbl. 1863.

[5]) Chem. Centralbl. 1884.

salzes und des Sulfats erzielt wurden, glaubte dieser Forscher eine Bestätigung der von Mahla aufgestellten Formel $C^{22}H^{23}NO^6$ zu finden.

Aufser Berberin und Hydrastin, welche von Perrins (l. c.) in der Wurzel von *Hydrastis canadensis* aufgefunden wurden, soll nach Hale[1]) und Burt[2]) noch ein drittes, von Hale als Canadin, von Lerchen[3]) als Xanthopuccin bezeichnetes Alkaloid in der Hydrastiswurzel vorkommen. Power und Lloyd[4]) bezweifeln jedoch die Existenz dieser dritten Base.

Nachdem die vorliegenden Untersuchungen schon zu einem gewissen Abschlufs gediehen und die bezüglichen Resultate bereits auf der Naturforscherversammlung in Berlin (1886) mitgeteilt waren,[5]) erschienen die Arbeiten von Freund und Will[6]) sowie Eykman[7]) über das Hydrastin. Letzterem Forscher dürfte das Verdienst gebühren, zuerst die richtige Formel für das Hydrastin, $C^{21}H^{21}NO^6$, aufgestellt zu haben, ein Ausdruck, welcher durch die späteren Untersuchungen von Freund und Will[8]) eine Bestätigung findet.

Zur Darstellung des zu den nachstehenden Versuchen verwendeten Hydrastins diente zum Teil Rohhydrastin, zum Teil Hydrastiswurzel und Fluidextrakt aus Hydrastiswurzel, Materialien, welche Herrn Prof. Schmidt von der durch ihre Liberalität rühmlichst bekannten Firma Parke, Davis & Comp. in Detroit (Michigan) aus eigener Initiative in grofser Menge zur freien Verfügung gestellt waren. Es sei mir gestattet, den Dank zu wiederholen, den Herr Prof. Schmidt bereits früher das Vergnügen hatte in verbindlicher Weise in dieser Zeitschrift aussprechen zu dürfen.

Da die bisherigen Darstellungsmethoden des Hydrastins, sowohl bezüglich der Ausbeute, als auch bezüglich der Reinheit der schliefslich erzielten Alkaloide, manches zu wünschen übrig liefsen, so schien es nicht ohne Interesse zu sein, zunächst eine einfache Bereitungsweise

---

1) Jahresber. K. W. 1873, p. 819.
2) Ibidem 1875, p. 784.
3) Husemann & Hilger.
4) Pharm. Zeit. 1886.
5) Tagebl. d. Naturf. 1886.
6) Berichte d. d. chem. Gesellschaft 1886, p. 2797.
7) Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 1886, p. 290.
8) Berichte d. d. chem. Gesellschaft 1887, p. 88.

des Hydrastins und des Berberins aus der Hydrastiswurzel, sowie auch aus dem käuflichen Fluidextrakte aufzufinden.

Nach verschiedenen Versuchen hat sich das nachstehende Verfahren, welches auf der leichten Löslichkeit der Hydrastisalkaloide in essigsäurehaltigem Wasser beruht, als zweckentsprechend herausgestellt.

20 kg grobgepulverter Hydrastiswurzel wurden zu diesem Zwecke in mit Essigsäure versetztes Wasser eingetragen und durch Einleiten gespannter Wasserdämpfe bei 100° extrahiert. Der Rückstand wurde nach dem Auspressen nochmals auf dieselbe Weise behandelt. Die vereinigten Kolaturen wurden sodann nach der Klärung abgelassen und im Dampfbade zur Konsistenz eines sehr dünnen Syrups eingedampft. Nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure im Überschufs und mehrstündigem Stehenlassen schied sich hierauf das Berberin als Sulfat aus.

Das Filtrat vom Berberinsulfat wurde sodann, behufs Gewinnung des Hydrastins und eventuell auch des Canadins, mit Ammoniak bis zur Neutralisation versetzt, der entstandene Niederschlag auf einem leinenen Kolatorium gesammelt, nach dem Auswaschen mit etwas kaltem Wasser geprefst und schliefslich getrocknet. Derselbe wog ca. 400 g und hatte eine grauschwarze Farbe. Zu der Kolatur wurde hierauf Ammoniak im Überschufs gesetzt und das hierdurch erzielte, eventuell das Canadin enthaltende, Präcipitat auf die gleiche Weise behandelt. Das Gewicht des letzteren Niederschlags betrug getrocknet 170 g, die Farbe desselben war eine hellgraue.

Beide Niederschläge wurden nun, behufs Trennung der in denselben enthaltenen Alkaloide von beigemengten harzartigen Stoffen, gesondert, mit siedendem Essigäther ausgekocht. Schon beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisierte das Hydrastin aus beiden Lösungen in grofsen, allerdings noch etwas gefärbten Krystallen aus, welche jedoch durch Umkrystallisieren aus Essigäther, und schliefslich aus kochendem Alkohol, ohne jede Schwierigkeit vollkommen farblos und in chemischer Reinheit erhalten werden konnten.

Die aus der zweiten, durch Ammoniak erzielten Fällung gewonnenen Hydrastinkrystalle zeigten gleich beim ersten Auskrystallisieren nur eine hellgelbe Farbe und erwiesen sich daher von viel gröfserer Reinheit als die, welche aus dem ersten Ammoniakniederschlage auf die gleiche Weise erzielt wurden.

Aus diesem Verhalten der beiden Ammoniakfällungen gegen Essigäther erhellt, dafs der gröfste Teil der in dem essigsauren Auszug der

Hydrastiswurzel enthaltenen harzigen Produkte in dem ersten Ammoniakniederschlag enthalten ist, dagegen die zweite Fällung im Wesentlichen nur aus Hydrastin besteht.

Bei langsamem Verdunsten der verdünnten Lösung des Alkaloides in Essigäther konnten Krystalle bis zu Wallnufsgröfse erhalten werden.

20 kg Wurzel lieferten ca. 0,200 reines Hydrastin, entsprechend einer Ausbeute von 1 Proz.; nach Simonsohn[1]) soll der höchste Gehalt der Wurzel an Hydrastin etwa 0,238, nach Perrins (l. c.) 1,5 Proz. betragen.

Eigenschaften des Hydrastins.

Das Hydrastin bildet in chemisch reinem Zustande grofse, wohlausgebildete, farblose, glänzende Prismen des rhombischen Systems, welche unlöslich in Wasser und Petroleumbenzin, löslich in Alkohol, Äther, Essigäther, Aceton, Benzol und Chloroform sind. Diese Lösungen sind optisch aktiv.

Der Schmelzpunkt der durch ihre eminente Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneten Base wurde in Übereinstimmung mit Power bei 132° gefunden; nach älteren Angaben soll derselbe bei 135° liegen. Die Krystalle des Hydrastins sind wasserfrei. Sie sind leicht löslich in Säuren, jedoch konnten bisher nur wenige Salze der Base in gut krystallisiertem Zustande erhalten werden.

Die Angabe Lloyd's,[2]) dafs durch Destillation des Hydrastins mit Wasser eine geringe Menge ätherisches Öl resultiere, läfst wohl darauf schliefsen, dafs dieser Forscher nur ein unreines, mit Harz und ätherischem Öle gemengtes Alkaloid unter den Händen hatte, da das reine Hydrastin bei derartiger Behandlung keine Spur eines ätherischen Öles liefert.

Trägt man gepulvertes Hydrastin in geschmolzenes, mit etwas Wasser verdünntes Ätzkali ein, so entweichen Gase, welche zuerst einen intensiven Geruch nach Methylamin und dann nach Chinolin besitzen. Wird die erkaltete Schmelze alsdann in salzsaurem Wasser gelöst, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Äther aus-

---

[1]) Amer. Drugg. Mai 1885.

[2]) The. Pharm. Journ. and Transact. III. Ser. No. 477, Seite 125.

geschüttelt, so geht in den Äther Protocatechusäure über, welche nach Verjagung des Äthers direkt aus Wasser, wenn auch in noch etwas gefärbten Krystallen, in krystallinischer Form erhalten werden kann. Werden dieselben, nochmals in Wasser gelöst, mit essigsaurer Bleilösung gefällt und wird der hierdurch gewonnene Niederschlag mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so liefert die von dem Schwefelblei durch Filtration getrennte farblose Flüssigkeit, nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs und bedeutender Einengung, nach kurzem Stehen über Schwefelsäure, farblose Nadeln von Protocatechusäure, welche den Schmelzpunkt 194^0 besitzen. Diese Krystalle gaben in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, welche nach Zusatz von verdünnter Kalilauge in Blau und dann in Kirschrot überging.

Der bei der Ätherausschüttelung ungelöst bleibende Rückstand scheidet, in etwas mit Salzsäure versetztem Wasser gelöst, nach Zusatz von Quecksilberoxyd beim Erwärmen metallisches Quecksilber ab, enthält also Ameisensäure. Beide Säuren sind, wie oben angegeben, bereits von Power aus dem Hydrastin dargestellt worden.

Gegen Reagentien zeigt das Hydrastin die bereits von Power, Lyons und besonders von L. von Hirschhausen (Inaugural-Dissertation Dorpat 1884) beschriebenen Reaktionen, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe.

Besonders charakteristisch ist von diesen Reaktionen das bereits von A. B. Lyons[1]) beobachtete Verhalten des Hydrastins gegen eine Lösung von Kaliumpermanganat: Fügt man zu einer schwefelsauren Hydrastinlösung 1 bis 2 Tropfen einer verdünnten Kaliumpermanganatlösung, so verschwindet die durch den Permanganatzusatz hervorgerufene Rötung sofort, und es tritt eine intensiv blaue Fluorescenz ein, welche nach Hinzufügen weiterer Mengen der Chamäleonlösung wieder verschwindet.

Diese Fluorescenz dürfte auf die hierdurch bedingte Bildung von Hydrastinin (siehe unten) zurückzuführen sein.

Nicht minder charakteristisch als letzteres Verhalten ist auch die Hirschhausen'sche Reaktion mit Vanadinschwefelsäure: Vanadinschwefelsäure löst das Hydrastin mit schön morgenroter Farbe, eine

---

[1]) Archiv der Pharmacie, Juli 1886.

Färbung, welche bald orangerot wird, um dann allmählich in eine hellere Nüance überzugehen.[1])

Die Elementaranalyse der über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrockneten Base lieferte folgende Prozentzahlen:

I. 0,2372 Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,5732 CO_2 = 65,90 Proz. C und 0,1200 H_2O = 5,62 Proz. H.

II. 0,2200 der Substanz ergaben in gleicher Weise 0,5326 CO_2 = 66,02 Proz. C und 0,1096 H_2O = 5,53 Proz. H.

III. 0,2500 Substanz ergaben 0,6050 CO_2 = 66,00 Proz. C und 0,1236 H_2O = 5,49 Proz. H.

IV. 0,1870 der Substanz lieferten 0,4537 CO_2 = 66,16 Proz. C und 0,0975 H_2O = 5,79 Proz. H.

---

[1]) Bei der verhältnismäfsig nur geringen Zahl von charakteristischen Farbenreaktionen, welche das Hydrastin liefert, ist es vielleicht nicht ohne Interesse, auf Reaktionen hinzuweisen, welche diese Base in ähnlicher Weise wie das Morphin zeigt.

Verreibt man eine geringe Menge Hydrastin mit konzentrierter Schwefelsäure und streut alsdann etwas Basisch-Wismutnitrat auf die erzielte Lösung, so tritt zunächst eine rotbraune, sehr rasch in Braunschwarz übergehende Färbung des aufgestreuten Wismutnitrats ein. Es hat dieses Verhalten eine grofse Ähnlichkeit mit der von Flückiger angegebenen Morphinreaktion.

Auch in dem Verhalten gegen Titansäure enthaltende Schwefelsäure ist eine gewisse Ähnlichkeit zwischen Hydrastin und Morphin vorhanden. Hydrastin zeigt unter diesen Bedingungen sofort eine intensive, schön rotbraune, ziemlich beständige Färbung, während Morphin, wie bereits Flückiger konstatierte, zunächst eine violette, bald in Violettbraun übergehende Färbung liefert. Narkotin zeigt mit Titansäure enthaltender Schwefelsäure ein ähnliches Verhalten wie das Hydrastin, nur tritt die rotbraune Färbung erst allmählich und nicht mit der Intensität auf, wie dies beim Hydrastin der Fall ist.

Auch in dem Verhalten gegen Jodsäure und gegen Eisenchlorid enthaltende Ferricyankaliumlösung (siehe die nachstehende Abhandlung) ist eine Ähnlichkeit zwischen Hydrastin und Morphin nicht zu verkennen.

Trotz der Berührungspunkte, welche Hydrastin und Morphin in dem Verhalten gegen einzelne Alkaloidreagentien zeigen, dürfte doch eine Verwechselung beider Basen vollständig ausgeschlossen sein, da das Hydrastin mit dem Fröhde'schen Reagens, sowie auch bei der Husemann'schen Reaktion keine besonders charakteristischen Färbungen liefert. E. S.

V. 0,1884 Substanz lieferten 0,4543 CO_2 = 65,76 Proz. C und 0,0967 H_2O = 5,70 Proz. H.

VI. 0,4820 der Substanz lieferten nach der Methode von Will und Varrentrapp 0,1302 Platin = 3,89 Proz. N.

VII. 0,2620 Substanz ergaben in gleicher Weise 0,0616 Platin = 3,38 Proz. N.

VIII. 0,4634 Substanz gaben 0,1170 Platin = 3,63 Proz. N.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	65,90	66,02	66,00	66,16	65,76	—	—	—
H	5,62	5,53	5,49	5,79	5,70	—	—	—
N	—	—	—	—	—	3,89	3,38	3,63

Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_6$

C	65,79 Proz.
H	5,48 „
N	3,63 „

Die frühere Formel $C_{22}H_{23}NO_6$ verlangt:

C	66,49 Proz.
H	5,79 „
N	3,52 „

Obschon die vorstehenden Daten nicht im Widerspruch mit der von Mahla aufgestellten und von Power bestätigten Formel $C_{22}H_{23}NO_6$ stehen, wie bereits in einer vorläufigen Mitteilung[1]) über das Hydrastin hervorgehoben wurde, so dürfte doch nach den Analysen der Hydrastinsalze und der sonstigen Abkömmlinge dieser Base die von Eykman aufgestellte Formel $C_{21}H_{21}NO_6$ für das Hydrastin zu akzeptieren sein.

Hydrastin-Platinchlorid: $(C_{21}H_{21}NO_6HCl)_2\ PtCl_4$ (Pt = 194,4).

Zur Bestimmung der Molekulargröfse des Hydrastins diente das Platindoppelsalz dieses Alkaloides.

Man erhält dasselbe durch Fällen der salzsauren Lösung des Hydrastins mittelst Platinchlorids im Überschufs als einen flockigen, rötlichgelben Niederschlag, welcher nach dem Absaugen und Trocknen

[1]) Archiv der Pharmacie, Nov. 1886.

auf dem Thonteller ein fleischfarbiges Pulver bildet. Die Versuche, das in der angegebenen Weise gewonnene Platindoppelsalz aus Lösungsmitteln umzukrystallisieren, waren nur von negativem Erfolge begleitet. Das Hydrastin-Platinchlorid enthält kein Krystallwasser. Die Platinbestimmungen dieser Verbindung ergaben folgende Daten:

I. 0,4246 des über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrockneten Doppelsalzes hinterliefsen 0,0700 metallisches Platin = 16,48 Proz.

II. 0,2910 der bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Verbindung lieferten 0,0484 Platin = 16,63 Proz.

Gefunden:

	I.	II.
Pt =	16,48 Proz.	16,63 Proz.

Berechnet für $(C_{21}H_{21}NO_6HCl)_2PtCl_4$

Pt = 16,53 Proz.

Hydrastin-Goldchlorid: $C_{21}H_{21}NO_6HCl . AuCl_3$
(Au = 196,7).

Dieses Doppelsalz wurde auf dieselbe Weise dargestellt wie das Platindoppelsalz. Dasselbe ist orangerot gefärbt; im krystallisierten Zustande konnte es ebenfalls nicht erhalten werden. Wegen seines niedrigen Schmelzpunktes: 76°, konnte es nur über Schwefelsäure getrocknet werden, jedoch scheint es hierbei hartnäckig etwas mechanisch anhaftendes Wasser zurückzuhalten, wenigstens fielen sämtliche Goldbestimmungen des mehrmals dargestellten Salzes zu niedrig aus.

I. 0,3238 des über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrockneten Golddoppelsalzes hinterliefsen beim direkten Glühen im Tiegel bis zum konstanten Gewicht 0,0854 Gold = 26,37 Proz.

II. 0,2560 der Substanz gaben auf gleiche Weise behandelt 0,0682 Gold = 26,64 Proz.

Gefunden:

	I.	II.
Au =	26,37 Proz.	26,64 Proz.

Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_6HCl . AuCl_3$

Au = 27,22 Proz.

Hydrastin-Pikrat: $C_{21}H_{21}NO_6 . C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$.

Dieses Salz resultiert beim Fällen der in salzsäurehaltigem Wasser gelösten Base mit wässeriger im Überschufs befindlicher Pikrinsäurelösung zunächst als ein amorpher, gelber Niederschlag. Nach dem Auswaschen mit Wasser löste ich denselben in siedendem Alkohol, und schon beim Erkalten krystallisierte das Salz in prachtvollen gelben Nadeln aus.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Werte:

I. 0,4758 des Pikrates verloren über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet 0,0066 Wasser = 1,38 Proz., und dann noch bei 100^0 0,0078 Wasser = 1,66 Proz., in Summa also 3,04 Proz.

Gefunden:

H_2O = 3,04 Proz.

Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_6 . C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$

H_2O = 2,85 Proz.

II. 0,3652 der lufttrockenen Substanz wurden im Porzellanschiffchen mit frisch ausgeglühtem Kupferoxyd gemischt und lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,6948 CO_2 = 51,88 Proz. C, und 0,1390 H_2O = 4,22 Proz. H.

III. 0,1028 des Salzes ergaben in gleicher Weise behandelt 0,1942 CO_2 = 51,52 Proz. C, und 0,0422 H_2O = 4,56 Proz. H.

Gefunden:

	I.	II.	III.
C	—	51,88	51,52
H	—	4,22	4,56
H_2O	3,04	—	—

Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_6C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$

C	51,42 Proz.
H	4,12 „
H_2O	2,85 „

Berechnet für $C_{22}H_{23}NO_6C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$

C	52,17 Proz.
H	4,34 „
H_2O	2,79 „

Ein sehr gut charakterisiertes und schön krystallisierbares Salz ist auch noch das Doppelsalz des Hydrastins mit Zinnchlorür, auf dessen Beschreibung ich noch näher bei Erwähnung der Reduktionsversuche eingehen werde.

Meine Versuche, noch andere Hydrastinsalze, sowohl mit anorganischen, wie mit organischen Säuren, in gut krystallisiertem Zustande darzustellen, führten bisher zu keinem zufriedenstellenden Resultate.[1])

Einwirkung von Jodäthyl auf Hydrastin.

Über den chemischen Charakter des Hydrastins ist bisher wenig bekannt.

Power fafste dasselbe als eine Imidbase auf, ohne jedoch hierfür irgend welche Gründe anzugeben. Eine weitere Untersuchung nach dieser Richtung hin mufste somit als wünschenswert erscheinen.

Um das Hydrastin als primäre, sekundäre oder tertiäre Base zu kennzeichnen, wurde dasselbe fein gerieben, in einer Druckflasche mit überschüssigem Jodäthyl übergossen und 6 Stunden lang im Wasserbade erhitzt.

Das Reaktionsprodukt versuchte ich, nach dem Abdestillieren des überschüssigen Jodäthyls, aus Alkohol umzukrystallisieren. Beim allmählichen Verdunsten der Lösung fand in der That eine reichliche Krystallbildung statt. Die Krystalle wurden behufs weiterer Reinigung nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Die Mutterlaugen, welche keine Krystallisationsfähigkeit mehr zeigten, wurden zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen; hierdurch gelang es, noch weitere Krystalle zu erhalten.

Das Hydrastinäthyljodid stellt grofse, derbe Krystalle von gelblicher Farbe dar. Bezüglich der Krystallform hatte Herr Dr. R. Scheibe in Berlin die Güte, mir freundlichst das Folgende mitzuteilen:

Hydrastinäthyljodid: rhombisch, $\infty P . \infty P \infty . P \breve{\infty} . (P . P\bar{\infty})$.
Habitus kurzsäulig.

Der Schmelzpunkt des Hydrastinäthyljodids liegt bei 205 bis 206°. Die Krystalle desselben enthalten, nachdem sie luftrocken gemacht sind,

---

[1]) Diese Versuche sind in der jüngsten Zeit mit besserem Erfolg wieder aufgenommen worden. E. S.

kein Krystallwasser.[1]) Die Analyse des bei 100 ^{0} getrockneten Salzes lieferte folgende Prozentzahlen:

I. 0,3716 der Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Spirale 0,6918 CO_2 = 50,77 Proz. C und 0,1652 H_2O = 4,93 Proz. H.

II. 0,4142 desselben Salzes gaben 0,7798 CO_2 = 51,34 Proz. C und 0,1866 H_2O = 5,00 Proz. H.

III. 0,2992 Substanz ergaben 0,5626 CO_2 = 51,28 Proz. C und 0,1342 H_2O = 4,98 Proz. H.

IV. 0,2548 des Körpers lieferten nach der Methode von Will und Varrentrapp 0,0438 Platin = 2,47 Proz. N.

V. 0,3832 der Substanz ergaben nach der Methode von Carius 0,1636 AgJ = 23,06 Proz. J.

VI. 0,4040 Substanz gaben auf gleiche Weise behandelt 0,1732 AgJ = 23,16 Proz. J.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	50,77	51,34	51,28	—	—	—
H	4,93	5,00	4,97	—	—	—
N	—	—	—	2,47	—	—
J	—	—	—	—	23,06	23,16

Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_6 . C_2H_5J$

C	51,20	Proz.
H	4,82	„
N	2,59	„
J	23,56	„

---

[1]) Erhitzt man die wässerige, nahezu farblose Lösung des Hydrastinäthyljodids zum Kochen, so nimmt dieselbe zunächst eine gelbliche Färbung an, fügt man alsdann starke Kalilauge zu, so scheidet sich sofort ein gelb gefärbtes, öliges Liquidum ab, welches nach dem Erkalten der Flüssigkeit zu einer gelben krystallinischen Masse erstarrt. Die über letzterer Masse befindliche alkalische Flüssigkeit zeigt nach Abscheidung derselben kaum noch eine Färbung. Die neue Verbindung ist jodfrei. Sie löst sich kaum in Wasser, leicht dagegen in heifsem Alkohol zu einem intensiv grün fluorescierenden Liquidum. Von verdünnten Säuren wird der Körper leicht gelöst, durch Ammoniak wird er wieder abgeschieden. Aus verdünntem Alhohol scheidet sich diese Verbindung in nadelförmigen, eigentümlich gelbgrün gefärbten Krystallen aus (Schmelzp. 124^0 C.). Über die chemische Natur dieses Körpers (Äthylhydrastin?) werden die weiteren Versuche Aufklärung bringen. E. S.

Berechnet für $C_{22}H_{23}NO_6 . C_2H_5J$

C	52,07	Proz.
H	5,06	„
N	2,53	„
J	22,96	„

Hydrastinäthylchlorid.

Durch Einwirkung von Chlorsilber läfst sich das Hydrastinäthyljodid leicht in die entsprechende Chlorverbindung, das Hydrastinäthylchlorid, verwandeln.

Zu diesem Zwecke löste ich eine Quantität Hydrastinäthyljodid in Alkohol, verdünnte die Flüssigkeit reichlich mit Wasser und setzte frisch gefälltes Chlorsilber im Überschufs hinzu. Durch gelindes Erwärmen des Gemisches suchte ich die Einwirkung zu beschleunigen.

Das Filtrat, welches keine Jodreaktion mehr gab, wurde im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Diese Flüssigkeit zeigte eine schön grüne Fluorescenz. In dem Mafse, wie der Alkohol abdunstete, trocknete jedoch die Flüssigkeit hierbei nur zu einer gummösen Masse ein, der Rückstand wurde daher von neuem, und zwar diesmal in Wasser, gelöst und die Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen. Auch hierbei trocknete jedoch die Lösung nur zu einer amorphen, grün schillernden Masse ein. Infolge dieses Mangels an Krystallisationsfähigkeit nahm ich von einer Analyse des Hydrastinäthylchlorids Abstand, stellte jedoch aus demselben das Platin- und das Golddoppelsalz dar, und zwar durch Fällen der Lösung des Hydrastinäthylchlorids mit Platinchlorid und Goldchlorid im Überschufs.

Das Platindoppelsalz löste ich behufs weiterer Reinigung nochmals in heifsem, Salzsäure enthaltendem Wasser, woraus es sich jedoch beim Erkalten, auch nur amorph, wieder abschied. Dasselbe war hellrötlich gefärbt und schmolz bei 207°.

Das Goldsalz des Hydrastinäthylchlorids konnte durch Umkrystallisieren ebenfalls nicht in den krystallinischen Zustand übergeführt werden, ich saugte es daher nur mittelst der Saugpumpe ab und trocknete es auf Thonplatten. Sein Schmelzpunkt lag bei 110°. Dasselbe besafs eine gelbe Farbe.

Beide Salze waren wasserfrei.

Die von diesen Doppelsalzen ausgeführte Platin- resp. Goldbestimmung ergab folgendes:

I. 0,1468 des Platindoppelsalzes gaben 0,0238 Platin = 15,53 Proz.
II. 0,1712 des Salzes lieferten 0,0276 Platin = 15,68 Proz.

Gefunden:

	I.	II.
Pt =	15,53 Proz.	15,68 Proz.

Berechnet für $(C^{21}H^{21}NO^{6}C^{2}H^{5}Cl)^{2}PtCl^{4}$

Pt = 15,78 Proz.

III. 0,3192 des Golddoppelsalzes ergaben 0,0844 Gold = 26,44 Proz.
IV. 0,2754 desselben Salzes gaben 0,0728 Gold = 26,43 Proz.

Gefunden:

	I.	II.
Au =	26,44 Proz.	26,43 Proz.

Berechnet für $C^{21}H^{21}NO^{6} \cdot C^{2}H^{5}ClAuCl^{3}$

Au = 26,02 Proz.

Hydrastinäthylammoniumhydroxyd.

Da es nach dem vorstehend erörterten Verhalten den Anschein gewann, als sei das Hydrastin als eine tertiäre Base anzusprechen, so schien es zur weiteren Bestätigung hiervon angezeigt, das Hydrastinäthyljodid durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd in die entsprechende Ammoniumbase überzuführen. Ich löste daher 5 g Hydrastinäthyljodid in 300 g heifsen Wassers und setzte der auf circa 30° abgekühlten Lösung frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Silberoxyd nur in solcher Menge zu, als zur Eliminierung des Jodes gerade hinreichte.

Ein Überschufs von Silberoxyd ist zu vermeiden, da hierdurch die Krystallisationsfähigkeit der Ammoniumbase sehr vermindert, bisweilen sogar ganz aufgehoben wird.

Die in der angegebenen Weise erzielte Lösung wurde hierauf von dem suspendirten Jodsilber durch Filtration getrennt, letzteres noch mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, die vereinigten Filtrate auf ein kleines Volumen eingeengt und über Schwefelsäure gestellt. Schon am folgenden Tage hatten sich reichliche Mengen von schwach gefärbten, derben Nadeln ausgeschieden, deren Quantität bei längerem Stehen noch zunahm.

Die Krystalle wurden behufs weiterer Reinigung von der letzten Mutterlauge getrennt, zwischen Fliefspapier geprefst und von neuem aus heifsem Wasser umkrystallisiert.

Die auf diese Weise dargestellte Hydrastinäthylammoniumbase stellt farblose, derbe Krystallnadeln vom Schmelzpunkte 225 bis 226° dar.

Die Analyse dieser Verbindung lieferte folgende Zahlen:

I. 0,2015 der bei 100° getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,4734 CO^2 = 64,07 Proz. C und 0,1186 H^2O = 6,53 Proz. H.

II. 0,2285 der bei 100° getrockneten Krystalle wurden, behufs Stickstoffbestimmung nach der Methode von Kjeldahl, mit konzentrierter und rauchender Schwefelsäure zu gleichen Teilen, unter Zusatz einiger Tropfen Platinchlorid, bis zur Entfärbung erhitzt, die heifse Lösung mit feingepulvertem Kaliumpermanganat oxydiert und das gebildete Ammoniak, nach Übersättigung mit Natronlauge, in Einzehntel-Normalsalzsäure geleitet, wobei 5,6 ccm Einzehntel-Normalsalzsäure neutralisiert wurden, was einem Gehalte von 3,43 Proz. N entspricht.

III. 0,2185 des etwas kleiner krystallisierten Körpers neutralisierten, nach derselben Methode behandelt, 5,2 ccm Einzehntel-Normalsalzsäure = 3,24 Proz. N.

Gefunden:

	I.	II.	III.
C	64,07	—	—
H	6,53	—	—
N	—	3,43	3,24

Berechnet für $C^{21}H^{21}NO^6 \cdot C^2H^5OH$

C	64,33 Proz.
H	6,29 „
N	3,26 „

Berechnet für $C^{22}H^{23}NO^6 \cdot C^2H^5OH$

C	65,01 Proz.
H	6,54 „
N	3,16 „

Es trägt daher das Hydrastin, wie obige Angaben darthun, den Charakter einer tertiären Basis, und nicht den einer Imidbase, wie dies von Power vermutet wurde.

Einwirkung von Wasserstoff im statu nascendi auf Hydrastin.

Behufs Entscheidung der Frage, ob das Hydrastin durch Wasserstoff im statu nascendi thatsächlich in eine Hydroverbindung übergeführt werden kann, wie es Power vermutet, liefs ich Wasserstoff sowohl in saurer wie auch in alkalischer Lösung auf dasselbe einwirken.

a) Reduktion des Hydrastins in saurer Lösung.

Eine Quantität Hydrastin wurde in überschüssiger Salzsäure gelöst und zu der Lösung granuliertes Zink im Überschufs gegeben. Nach kurzer Zeit bildete sich in der Flüssigkeit ein gelber, harzartiger Körper, welcher sich beim Erwärmen wieder löste, beim Abkühlen der Flüssigkeit aber wieder zum Vorschein kam. Nachdem die Wasserstoffeinwirkung einige Tage, sowohl in der Kälte, wie auch bei gelinder Wärme, stattgefunden hatte, filtrierte ich die erhitzte Flüssigkeit von dem überschüssig zugesetzten Zink ab und setzte Ammoniak im Überschufs hinzu; es fiel eine graue, pulverige Masse aus, welche mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert wurde. Es schieden sich hierbei jedoch nur Krystalle von dem Aussehen und den Eigenschaften des Hydrastins ab, welche genau den Schmelzpunkt 132° besafsen.

Bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Hydrastin fand also keine Hydrierung der Base statt.

Obschon es nach den Resultaten des vorstehenden Versuches den Anschein gewann, als ob nascierender Wasserstoff in saurer Lösung ohne Einwirkung auf Hydrastin sei, so habe ich doch noch einen zweiten Versuch in dieser Richtung, unter Anwendung von Zinn und Salzsäure, angestellt.

Schon nach kurzer Einwirkung bildete sich hierbei ein Bodensatz eines weissen, voluminösen Pulvers, welches beim Erwärmen verschwand, sich aber beim Erkalten der Flüssigkeit wieder absetzte.

Nach längerer Einwirkung des Wasserstoffs, sowohl in der Kälte, als auch beim Erhitzen, liefs ich die Flüssigkeit erkalten, filtrierte den entstandenen weissen Niederschlag ab und versuchte ihn nach dem Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser, aus kochendem Wasser, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, umzukrystallisieren.

Beim Erkalten dieser Lösung schofs dieser neue Körper in grofsen, prächtig glänzenden, farblosen Nadeln an, in welchen ich glaubte das gesuchte Hydrohydrastin gefunden zu haben.

Die nähere Untersuchung zeigte jedoch, dafs dieser neue Körper nur ein Doppelsalz des Hydrastins mit Zinnchlorür, das Hydrastin-Zinnchlorür war.

Die Analyse desselben lieferte folgende Prozentzahlen:

I. 0,3262 des bei 100° getrockneten, an sich wasserfreien Doppelsalzes gaben durch Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff, und darauf folgendem Glühen des Schwefelzinns 0,0804 SnO_2 = 0,063 Sn = 19,31 Proz. Sn.

II. 0,883 der bei 100° getrockneten Substanz lieferten nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Verdrängen des Schwefelwasserstoffs mittelst Kohlensäure, auf Zusatz von Silbernitrat, nach vorhergegangener Ansäuerung mit Salpetersäure, 0,2792 AgCl = 0,0690 Cl = 17,77 Proz. Cl.

Gefunden:

Sn	19,31 Proz.
Cl	17,77 „

Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_6HCl . SnCl_2$

Sn	19,39 Proz.
Cl	17,50 „

Das von obiger Zinnbestimmung herrührende Filtrat wurde im Wasserbade konzentriert und mit Ammoniak versetzt. Es entstand ein Niederschlag, welcher mit etwas Wasser ausgewaschen, nach dem Umkrystallisieren aus heifsem Alkohol, die charakteristischen Hydrastinkrystalle von dem Schmelzpunkte 132° lieferte. Ein durch Fällen von salzsaurem Hydrastin mit Zinnchlorür dargestelltes Zinndoppelsalz bewies ferner die Identität obiger Verbindung mit Hydrastinin-Zinnchlorür, obschon die indirekt dargestellte Verbindung etwas grössere und schönere Krystalle lieferte, als das direkt erzeugte Doppelsalz.

b) Reduktion des Hydrastins in alkalischer Lösung.

20 g Hydrastin wurden in einem Liter absolutem Alkohol gelöst und in die Lösung allmählich 500 g 5proz. Natriumamalgam in kleinen Stückchen eingetragen. Nachdem nach Verlauf von ca. 8 Tagen die ganze Menge des Natriumamalgams in die Flüssigkeit eingetragen worden war, wurde die Lösung von dem Quecksilber durch Filtration getrennt, hierauf mit Salzsäure neutralisiert und dann der gröfste Teil des Alkohols abdestilliert. Der Rückstand wurde hierauf im Wasserbade verdunsten gelassen, wobei neben den Kochsalzkrystallen eine

braune, harzartige Masse zurückblieb, welche sich in verdünnter Säure nur langsam löste. Zur Isolierung eines etwa gebildeten Reduktionsproduktes wurde der ganze Rückstand fein zerrieben, mit etwas konzentrierter Natronlauge durchfeuchtet und mit Chloroform ausgeschüttelt, worin sich das Harz fast vollständig löste.

Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterblieb ein Rückstand, welcher sich leicht und fast vollständig in salzsaurem Wasser löste, so daſs die Lösung nach dem Filtrieren ohne Weiteres durch Ammoniak gefällt werden konnte. Der hierdurch erzielte Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und nach dem Trocknen aus Essigäther umkrystallisiert.

Nach kurzer Zeit hatte sich fast die ganze Menge des zu dem Versuche verwandten Hydrastins wieder in den wohlausgebildeten, groſsen, glänzenden Krystallen von dem Schmelzpunkte 132^{0} und den sonstigen Eigenschaften des Hydrastins ausgeschieden.

Der Versuch, ein Reduktionsprodukt des Hydrastins durch Reduktion in alkalischer Lösung zu erzielen, war somit gleichfalls resultatlos verlaufen. Es scheint demnach die Bildung einer hydrierten Base aus dem Hydrastin durch Einwirkung von Wasserstoff im statu nascendi weder in saurer, noch in alkalischer Lösung stattzufinden.

Das dritte Alkaloid der Hydrastiswurzel.

Bezüglich des zweiten Punktes der mir gestellten Aufgabe, der Beantwortung der offenen Frage, ob die Hydrastiswurzel thatsächlich ein drittes Alkaloid, das Canadin, enthält oder nicht, muſs ich mich auf einige kurze Angaben beschränken.

Der durch Zusatz von Ammoniak aus dem ursprünglichen Wurzelextrakt gewonnene, mit Essigäther ausgekochte Niederschlag wurde abermals getrocknet und hierauf nach Durchfeuchtung mit konzentriertem Ätzkali, zur Isolierung weiterer Alkaloide, mit groſsen Mengen Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms zeigte es sich jedoch, daſs dasselbe nur eine ganz geringe Menge von Harz aufgenommen hatte, Alkaloid war dagegen nicht in dieses Lösungsmittel hineingegangen.

Es muſste also das dritte Alkaloid, wenn es überhaupt vorhanden war, in den zur Extraktion benutzten Essigäther bereits übergegangen sein.

In der That fand sich in den freiwillig verdunsteten letzten Essigäthermutterlaugen, zwischen stark dunkelgefärbten Hydrastinkrystallen,

eine kleine Anzahl rundlicher Wärzchen, die sich schon durch ihr Äufseres von dem Hydrastin deutlich unterschieden. Dieselben wurden mit einer Pincette vorsichtig herausgenommen und zuerst aus Essigäther und dann aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Dieser neue Körper unterscheidet sich von dem Hydrastin durch seine leichtere Löslichkeit sowohl in Essigäther, als auch in absolutem Alkohol. Aus Essigäther krystallisiert er in strahligen Massen, aus absolutem Alkohol dagegen in flachen, schwach gelblich gefärbten Drusen oder Warzen. Der Schmelzpunkt dieses Körpers wurde bei 120° gefunden.

Da das schwefelsaure Canadin[1]) in prismatischen Nadeln krystallisieren soll, so wurde der Rest dieses Körpers in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die filtrierte Lösung längere Zeit über Schwefelsäure im Exsiccator stehen gelassen. Nach einiger Zeit hatten sich einige schwach gelblich gefärbte, rundliche, undurchsichtige Krystalle abgeschieden, welche sowohl die Schwefelsäurereaktion, als auch Alkaloidreaktionen mit Goldchlorid, Platinchlorid und Pikrinsäure lieferten.

Leider war die Menge der gewonnenen freien Basis wie auch die des schwefelsauren Salzes so gering, dafs eine Analyse von diesen Körpern nicht mit Erfolg ausgeführt werden konnte.

Ob diese alkaloidartige Substanz mit dem von Burt und Hale aus der Hydrastiswurzel isolierten Canadin in Beziehung steht, mufs ich unter diesen Umständen dahingestellt sein lassen, es dürfte daher das definitive Urteil über die Existenz des dritten Alkaloides der Hydrastiswurzel noch nicht spruchreif und eine weitere Untersuchung nach dieser Richtung hin sehr erwünscht sein.

II. Verhalten des Hydrastins gegen oxydierende Agentien.

Von Ernst Schmidt und Friedrich Wilhelm.[2])

Bei Beginn dieser Untersuchungen (1885) lagen über das Verhalten des Hydrastins gegen oxydierende Agentien keinerlei Angaben in der Litteratur vor. Es schien uns daher, im Anschlufs an die Oxydationsversuche, welche der eine von uns im Verein mit J. Court und

[1]) Amer. journ. of Pharm. vol. XLVII, 4. Serie. Vol. V, 1875, p. 481.
[2]) Inaug.-Dissert., Erlangen 1888.

C. Schilbach mit dem Berberin ausführte, von Interesse zu sein, auch das Hydrastin nach dieser Richtung hin einer Prüfung zu unterwerfen. Schien doch hierdurch die Möglichkeit gegeben, einesteils weitere Anhaltspunkte für die Richtigkeit der Formel $C^{21}H^{21}NO^6$ zu gewinnen, anderenteils auch darzuthun, ob zwischen den gemeinsam in der Hydrastiswurzel vorkommenden Basen: Berberin und Hydrastin, sowie ferner zwischen Berberin und Narkotin, Verbindungen, die sich in der empirischen Formel nur durch CH^2O unterscheiden:

$$\text{Narkotin} = C^{22}H^{23}NO^7$$
$$\text{Hydrastin} = C^{21}H^{21}NO^6,$$

Beziehungen obwalten.

a) Oxydation des Hydrastins mittelst Braunstein und Schwefelsäure.

Eine siedende Lösung von je 5 g Hydrastin in 75 g Wasser und 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure wurde allmählich mit 7,5 g fein gepulvertem Braunstein versetzt, sodann so lange im Sieden erhalten, bis keine Gasentwickelung mehr bemerkbar war, und hierauf filtriert. Nach dem Erkalten gestand fast das gesamte Filtrat zu einem Brei feiner Krystallnadeln, welche durch Absaugen und Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser, unter Anwendung von etwas Tierkohle, leicht gereinigt werden konnten. Es resultierten auf diese Weise farblose, bei 145 bis 146° C. schmelzende, seidenglänzende Nadeln, welche bei näherer Prüfung sich als Opiansäure kennzeichneten. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure trat intensive Violettfärbung — die für Opiansäure charakteristische Rufiopinreaktion — ein, ebenso zeigte das Bleisalz der erhaltenen Säure die charakteristischen Formen des opiansauren Bleies.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure lieferte folgende Zahlen:

0,2664 g ergaben 0,5566 g CO^2 und 0,1119 g H^2O

	Berechnet für $C^{10}H^{10}O^5$	Gefunden:
C	57,13 Proz.	56,98 Proz.
H	4,77 „	4,66 „

Das Filtrat von der ausgeschiedenen Opiansäure lieferte auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid eine reichliche Menge eines Platindoppelsalzes, welches sich nach wiederholter Umkrystallisation aus

kochendem, salzsäurehaltigem Wasser, besonders aus verdünnten Lösungen, in roten, bisweilen zolllangen, Nadeln abschied. Das auf diese Weise gewonnene Platindoppelsalz erwies sich als frei von Krystallwasser. Dasselbe löste sich nur schwer in heifsem, salzsäurehaltigem Wasser auf zu einer bläulich fluorescierenden Flüfsigkeit.

Die Analyse ergab folgende Daten:

I. 0,2892 der Substanz, direkt im Tiegel bis zum konstanten Gewicht geglüht, hinterliefsen 0,0710 Platin.

II. 0,243 g Substanz ergaben nach Will-Varrentrapp 0,0605 g Pt.

III. 0,1975 Substanz ergaben auf gleiche Weise behandelt 0,0490 Platin.

IV. 0,2216 der Platinverbindung lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,2684 CO_2 und 0,0652 H_2O; im Porzellanschiffchen verblieben 0,0552 Platin.

V. 0,2856 der Substanz lieferten auf dieselbe Weise behandelt 0,3489 CO_2 und 0,098 H_2O.

VI. 0,289 g Substanz lieferten 0,07105 g Pt.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	—	—	—	33,03	33,31	—
H	—	—	—	3,27	3,49	—
Pt	24,55	—	24,81	24,90	—	24,58
N	—	3,50	—	—	—	—

Berechnet für $(C_{11}H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$

C	33,52	Proz.
H	3,04	„
N	3,55	„
Pt	24,68	„

Die analysierte Verbindung ist identisch mit dem Platindoppelsalze einer Base, welche Freund und Will (l. c.) durch Oxydation des Hydrastins mit verdünnter Salpetersäure erhielten und mit dem Namen „Hydrastinin“ belegten.

Obschon der eine von uns (S.) diese Base schon lange Zeit vor dem Erscheinen der ersten fragmentarischen Mitteilungen von Freund und Will als „Hydrastigenin“ aus den Oxydationsprodukten des Hydrastins mit Braunstein und Schwefelsäure, sowie mit Kaliumpermanganat, isolierte und dieselbe in Gestalt ihres gut charakterisierten

Platindoppelsalzes analysierte (l. c.), stehen wir doch nicht an, obige Bezeichnung aufzugeben und den von diesen Forschern vorgeschlagenen Namen „Hydrastinin“ für dieses Spaltungsprodukt des Hydrastins zu acceptieren.

Die aus obigem Platindoppelsalz durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff und Fällen der hierdurch erzielten Lösung des Hydrochlorats mit starker Kalilauge abgeschiedene freie Base resultierte nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Petroleumäther in farblosen, nadelförmigen Krystallen, deren Schmelzpunkt in Übereinstimmung mit Freund und Will bei 115° C. ermittelt wurde.

Zur weiteren Identifizierung der von uns isolierten Base mit dem Hydrastinin haben wir dieselbe durch Fällen ihrer salzsauren Lösung mit Kaliumdichromat in das Dichromat verwandelt. Durch Umkrystallisieren des hierdurch erzielten Niederschlages aus heifsem Wasser konnte das Hydrastinindichromat leicht in rötlichgelbe Nadeln übergeführt werden. Das Salz erwies sich als wasserfrei.

0,1336 g desselben ergaben 0,0338 Cr^2O^3.

	Gefunden:	Berechnet für $(C^{11}H^{11}NO^2)^2H^2Cr^2O^7$
Cr^2O^3	25,29 Proz.	25,60 Proz.

Freund und Will erteilen durch ein Versehen dem Hydrastinindichromat die Formel $C^{11}H^{11}NO^2 \cdot H^2Cr^2O^7$.

Da aus dem Reaktionsprodukte, welches bei der Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf Hydrastin resultiert, nur Opiansäure[1]) und Hydrastinin als Spaltungsprodukte isoliert werden konnten, so darf wohl angenommen werden, dafs der Oxydationsprozefs in der gleichen Weise verlaufen ist, wie dies von Freund und Will bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Hydrastin beobachtet wurde

$$\underset{\text{Hydrastin}}{C^{21}H^{21}NO^6} + O = \underset{\text{Opiansäure}}{C^{10}H^{10}O^5} + \underset{\text{Hydrastinin.}}{C^{11}H^{11}NO^2}$$

Es stellt sich hierdurch das Hydrastin dem Narkotin zur Seite, indem letzteres, durch Braunstein und Schwefelsäure, wie bereits von Wöhler gezeigt wurde, unter den gleichen Bedingungen in Opiansäure und Cotarnin gespalten wird:

$$\underset{\text{Narkotin}}{C^{22}H^{23}NO^7} + O = \underset{\text{Opiansäure}}{C^6H^{10}O^5} + \underset{\text{Cotarnin.}}{C^{12}H^{13}NO^3}$$

---

[1]) Bei einem dieser Oxydationsversuche resultierte auch eine sehr geringe Menge von Hemipinsäure, vermutlich als weiteres Oxydationsprodukt der primär gebildeten Opiansäure.

b) Oxydation des Hydrastins durch Platinchlorid.

Bei der Analogie, welche in dem Verhalten des Hydrastins und des Narkotins gegen Braunstein und Schwefelsäure obwaltet, erschien es angezeigt, auch das Verhalten des Hydrastins gegen Platinchlorid zu studieren, da, nach den Angaben von Blyth, auch unter Einwirkung dieses Agens in sehr charakteristischer Weise eine Spaltung des Narkotins in Opiansäure und Cotarnin herbeigeführt wird. Der Versuch hat auch hier eine vollständige Analogie zwischen Hydrastin und Narkotin ergeben.

Je 5 g Hydrastin wurden zu diesem Behufe in stark Salzsäure enthaltendem Wasser gelöst, die Lösung mit Platinchlorid im Überschufs versetzt und sechs Stunden lang am Rückflufskühler gekocht. Der zunächst hierbei gebildete Niederschlag von Hydrastin-Platinchlorid löst sich allmählich zu einem dunkelrot gefärbten Liquidum auf, während gleichzeitig die Abscheidung einer geringen Menge eines schwarzen, platinhaltigen Pulvers erfolgt. Nach dem Erkalten der heifs filtrierten Lösung schieden sich rote, warzenförmige Krystalle eines Platindoppelsalzes, gemischt mit wenig gefärbten Nadeln von Opiansäure, aus. Durch Eindampfen der Flüssigkeit konnte eine weitere Ausscheidung beider Verbindungen erzielt werden. Die Trennung dieser Oxydationsprodukte liefs sich leicht durch wiederholtes Extrahieren derselben mit Äther bewerkstelligen, da hierdurch nur die Opiansäure, nicht dagegen das Platindoppelsalz in Lösung ging. Aus dem Verdunstungsrückstande des ätherischen Auszuges konnte ohne Schwierigkeit reine Opiansäure, durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser, isoliert werden. Letztere kennzeichnete sich durch das Äufsere, den Schmelzpunkt 145° C. und die im Vorstehenden angegebenen Reaktionen.

Das unter obigen Bedingungen erzielte Platindoppelsalz liefs sich durch wiederholte Umkrystallisation aus viel Salzsäure enthaltendem Wasser leicht reinigen. Besonders aus stark verdünnter Lösung schied es sich bisweilen in zolllangen rubinroten Nadeln aus. Die bezüglichen Lösungen zeigten bläuliche Fluorescenz. In dem Äufsern zeigten die Krystalle dieses Platinsalzes eine grofse Ähnlichkeit mit dem im Vorstehenden beschriebenen Hydrastin-Platinchlorid, nur erschien die Färbung desselben etwas intensiver rot, als dies bei letzterer Verbindung der Fall war.

Die Analyse dieses Doppelsalzes ergab folgende Daten:

I. 0,2014 des Platinsalzes hinterließen beim Glühen bis zum konstanten Gewicht 0,0544 Platin.

II. 0,2844 Substanz ergaben 0,0770 Platin.

III. 0,2578 der Verbindung lieferten 0,0694 metallisches Platin.

IV. 0,2022 des Salzes gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,278 CO_2 und 0,0624 H_2O.

V. Die Chlorbestimmung: durch Glühen des fein gepulverten Platinsalzes in einem kleinen Verbrennungsrohre mit chlorfreiem Natriumcarbonat und Lösen der Salzmasse in verdünnter Salpetersäure und Silbernitratzusatz, ergab aus 0,2168 des Salzes 0,1716 AgCl = 0,0424 Cl.

Nach vorstehenden analytischen Daten erweist sich das analysierte Platindoppelsalz als die Platinchlorürverbindung des Hydrastinins.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	—	—	—	37,49	—
H	—	—	—	3,42	—
Pt	27,01	27,07	26,92	—	—
Cl	—	—	—	—	19,55

Berechnet für $(C_{11}H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_2$

C	36,85	Proz.
H	3,35	„
Pt	27,13	„
Cl	19,82	„

Um obiges Platindoppelsalz noch näher als eine Verbindung des Hydrastinins zu kennzeichnen, haben wir dasselbe mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das hierdurch gewonnene Hydrochlorat von neuem durch Zusatz von Platinchlorid in ein Doppelsalz übergeführt. Letzteres stimmte in der That in dem Äußeren, in den Eigenschaften und in der Zusammensetzung mit dem Hydrastinin-Platinchlorid: $(C^{11}H^{11}NO^2HCl)^2PtCl^4$, überein.

0,2350 g dieses Salzes ergaben 0,058 g Pt.

	Gefunden:	Berechnet:
Pt	24,68	24,68.

Auch die aus beiden Platinverbindungen abgeschiedene freie Base zeigte in ihren Eigenschaften mit dem Hydrastinin vollkommene Übereinstimmung.

Behufs weiterer Untersuchung der von Hydrastinin-Platinchlorid und Opiansäure möglichst befreiten Mutterlaugen wurden letztere durch Schwefelwasserstoff von Platinchlorid befreit, die filtrierte Flüssigkeit eingedampft und der Verdampfungsrückstand wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers verblieb zunächst ein syrupartiges, jedoch beim Stehen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrendes Liquidum, welches durch Abpressen und Umkrystallisieren aus Wasser leicht in farblose, säulenförmige Krystalle verwandelt werden konnte. Die äufsere Form, das Verhalten beim Schmelzen im Kapillarrohr, sowie die bei der Analyse ermittelten Daten kennzeichneten die neue Verbindung als Hemipinsäure.

0,270 g Subtsanz verloren bei 100° 0,0392 g an Gewicht.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{10}H^{10}O^6 + 2\,H^2O$
H^2O	14,51	13,74.

0,1506 g der bei 100° getrockneten Verbindung lieferten 0,0583 g H^2O und 0,2942 g CO^2.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{10}H^{10}O^6$
H	4,32	4,42
C	52,97	53,09.

Zur weiteren Identifizierung dieser Verbindung mit Hemipinsäure haben wir dieselbe durch Erhitzen auf 170° C. in das Anhydrid übergeführt und den Schmelzpunkt des letzteren bestimmt. Wir fanden in Übereinstimmung mit Hemipinsäureanhydrid 166 bis 167° C.

Die Menge der Hemipinsäure, welche bei der Oxydation des Hydrastins mit Platinchlorid, vermutlich aus primär gebildeter Opiansäure, entsteht, hängt ab von der Konzentration der Lösungen, der Menge des angewendeten Platinchlorids, sowie von der Dauer und den Bedingungen des Kochens. So wurde beispielsweise bei der Ausführung obiger Oxydation in einer offenen Schale, unter zeitweiliger Ergänzung des verdampfenden Wassers, entweder gar keine oder doch nur eine äufserst geringe Menge von Hemipinsäure gebildet. Unter letzteren Bedingungen bestand das neben Opiansäure gebildete Platindoppelsalz aus einem Gemenge von Hydrastinin-Platinchlorür und Hydrastinin-Platinchlorid.

Jedenfalls verläuft die Oxydation des Hydrastins durch Platinchlorid, entsprechend der des Narkotins, im Wesentlichen im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Hydrastin}}{C^{21}H^{21}NO^{6}} + O = \underset{\text{Hydrastinin}}{C^{11}H^{11}NO^{2}} + \underset{\text{Opiansäure.}}{C^{6}H^{10}O^{6}}$$

c) Oxydation des Hydrastins durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Bei der Oxydation des Berberins, welche der eine von uns, im Verein mit J. Court und C. Schilbach, durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ausführte, resultierte Hemipinsäure in großer Menge, sowie eine geringe Quantität einer Pyridincarbonsäure. Es lag der Gedanke nahe, auch das Hydrastin in der gleichen Weise der Oxydation zu unterwerfen, um hierdurch zu konstatieren, ob die gemeinsam vorkommenden Basen, Berberin und Hydrastin, unter gleichen Versuchsbedingungen auch gleiche oder doch wenigstens ähnliche Spaltungsprodukte liefern.

Zu diesem Zwecke wurden 20 g Hydrastin in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung stark mit Wasser verdünnt und heifs mit 200 g 3proz. Kalilauge versetzt. Nachdem das ausgeschiedene Hydrastin durch sorgfältiges Verreiben in eine möglichst feine Verteilung gebracht war, wurde der heifsen Mischung so lange heifse Kaliumpermanganatlösung zugefügt, bis eine, längere Zeit andauernde, Rotfärbung der Mischung eintrat. Eine Ammoniakentwickelung konnte bei dieser Operation nicht konstatiert werden. Nachdem die Flüssigkeit allmählich wieder eine blafsgelbe Farbe angenommen hatte, wurde sie filtriert, das ausgeschiedene Mangansuperoxydhydrat wiederholt mit Wasser ausgekocht und die verschiedenen Auszüge schliefslich vereinigt. Bei einer vorläufigen Prüfung derselben konnte die Bildung von Alkalicarbonat konstatiert werden, dagegen ergaben die Reaktionen auf Oxalsäure und Salpetersäure nur negative Resultate.

Zur Isolierung der unter obigen Bedingungen gebildeten Oxydationsprodukte wurde die gesamte Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisiert, hierauf zur Trockne verdampft und der Verdampfungsrückstand, nach dem Durchfeuchten mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure, durch häufiges Ausschütteln mit Äther erschöpft. Das nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende ölige Liquidum wurde sodann in etwa 150 ccm Wasser

gelöst und die filtrierte Lösung längere Zeit bei Seite gestellt. Nach längerem Stehen schied sich eine verhältnismäfsig geringe Menge eines rötlichen, etwas harzartigen Pulvers aus, welches durch Umkrystallisieren aus siedendem Essigäther in wohl ausgebildete, bei 228° C. schmelzende, nadelförmige Krystalle verwandelt werden konnte. Dieselben erwiesen sich als stickstoffhaltig und zeigten in ihren Reaktionen grofse Ähnlichkeit mit der Nikotinsäure.

Das Filtrat von jener stickstoffhaltigen Verbindung schied nach genügender Konzentration, beim Stehen im Exsiccator, reichliche Mengen von wohl ausgebildeten, stickstofffreien Krystallen aus. Durch Absaugen, Abspülen mit verdünntem Alkohol und Umkrystallisieren aus Wasser konnten letztere Krystalle, die sich durch den Schmelzpunkt und durch das sonstige Verhalten als Hemipinsäure kennzeichneten, ohne Schwierigkeiten in chemischer Reinheit erhalten werden.

Um von diesen beiden Säuren und den sonst gebildeten Oxydationsprodukten gröfsere Quantitäten zu gewinnen, wurden weitere 20 g Hydrastin in der vorstehend beschriebenen Weise einer Oxydation unterworfen, jedoch erfuhren die Versuchsbedingungen insofern eine kleine Änderung, als das Kaliumpermanganat in etwas gröfserer Menge (60 g) zur Anwendung gelangte. Unter diesen Bedingungen wurden nicht nur reichliche Mengen von Hemipinsäure, sondern auch ein nicht unbeträchtliches Quantum von Nikotinsäure gebildet. Aufser Alkalicarbonat war in letzterem Falle auch eine geringe Menge von Alkalioxalat, dagegen kein Alkalinitrat erzeugt worden.

Hemipinsäure. Die nach den vorstehenden Angaben gewonnene Hemipinsäure wurde zur Beseitigung kleiner Verunreinigungen durch Fällung mit Bleiacetat in das Bleisalz verwandelt und aus letzterem durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff wieder die freie Säure gewonnen. Letztere stimmte in allen ihren Eigenschaften mit der Hemipinsäure überein, welche der eine von uns früher unter den gleichen Versuchsbedingungen aus Berberin erhalten hatte.

Die Analyse der gewonnenen Krystalle lieferte folgende Zahlen:

I. 0,7628 der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet 0,0302 Wasser = 3,95 Proz.

II. 0,2742 der bei 100° getrockneten Säure lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,5250 CO_2 = 52,21 Proz. C und 0,1036 H_2O = 4,19 Proz. H.

Gefunden:

C	52,21 Proz.
H	4,19 „
H_2O	3,95 „

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$

C	53,09 Proz.
H	4,42 „
H_2O	3,83 „

Nach den Beobachtungen von Matthiesen und Forster,[1]) welche der eine von uns bei der Untersuchung von Berberin- und Narkotin-Hemipinsäure[2]) nur bestätigen konnte, scheidet sich die Hemipinsäure aus konzentrierten Lösungen mit $^1/_2$ Mol., aus verdünnten Lösungen dagegen mit 2 Mol. Krystallwasser ab. Zur Erzielung letzterer Hemipinsäureform wurde ein Teil der gewonnenen Säure nochmals in einer gröfseren Menge Wasser gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die auf diese Weise gewonnenen glasglänzenden, säulenförmigen Krystalle entsprachen in ihrer Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{10}O_6 + 2H_2O$.

I. 0,6854 der lufttrockenen Krystalle verloren beim Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht 0,0946 Wasser = 13,80 Proz.

II. 0,2762 der bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Verbindung ergaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,5342 CO_2 = 52,74 Proz. C und 0,1088 H_2O = 4,37 Proz. H.

Gefunden:

C	52,74 Proz.
H	4,37 „
H_2O	13,80 „

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6 + 2H_2O$

C	53,09 Proz.
H	4,42 „
H_2O	13,74 „

---

[1]) Annalen d. Chemie Suppl. 5, p. 537.
[2]) Dieses Archiv 1887.

Da der Schmelzpunkt der Hemipinsäure nur einen geringen Wert für die Identifizierung derselben beanspruchen kann,[1]) haben wir die Hydrastinhemipinsäure in ihr scharf und konstant schmelzendes Anhydrid übergeführt und zu diesem Zwecke die gepulverte Verbindung $1/2$ Stunde lang auf 170° C. erhitzt. Hierbei sublimierte bereits ein Teil des Anhydrids in farblosen, langen, bei 166° C. schmelzenden Nadeln. Der Rest desselben resultierte in der gleichen Form, als die erkaltete Schmelze aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde. Letztere Lösung zeigte eine schön blaue Fluorescenz. Der Schmelzpunkt des durch Umkrystallisieren gewonnenen Anhydrids lag bei 166 bis 167° C.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2320 der bei 100° getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,4872 CO_2 = 57,27 Proz. C und 0,0718 H_2O = 3,43 Proz. H.

Gefunden:

C	57,27 Proz.
H	3,43 „

Berechnet für $C_{10}H_8O_5$

C	57,69 Proz.
H	3,48 „

[1]) In seiner letzten, sehr interessanten Abhandlung über das Papaverin glaubt G. Goldschmiedt (Monatsh. f. Chemie 8, p. 515) den niedrigen Schmelzpunkt (161 bis 162° C. unkorrig.), welchen ich im Verein mit C. Schilbach seiner Zeit für Hemipinsäuren verschiedenen Ursprungs fand, durch die Annahme erklären zu können, dafs die von uns zu diesen Versuchen verwendete Säure nicht ganz rein gewesen sei. Ich mufs mich gegen diese Interpretation unserer Beobachtungen mit aller Entschiedenheit verwahren, da dieselben an chemisch reinem Material, welches mir seiner Zeit in einer Menge von ca. 60 g zur Verfügung stand, gemacht wurden. Zur Aufklärung dieser auffälligen Differenz habe ich von neuem den Schmelzpunkt der reinen Berberin-, Narkotin- und Hydrastinhemipinsäure bestimmt und hierbei gefunden, dafs die Höhe desselben nicht nur von der Schnelligkeit des Erhitzens, wie bereits Wegscheider ermittelte, sondern auch von der Menge der angewendeten Substanz, den Dimensionen des Kapillarrohres und anderen kleinen Dingen sehr wesentlich beeinflufst wird. Unterwirft man sehr kleine Mengen reiner, zuvor bei 100° getrockneter Hemipinsäure in einem dünnwandigen Kapillarrohre derartig der Schmelzpunktsbestimmung, dafs die Temperatur ganz langsam von Grad zu Grad steigt, so schmilzt dieselbe bereits bei 165 bis 166° C., und zwar unter Aufbrausen. Führt man jedoch die Bestimmung des Schmelzpunktes mit demselben Material

Nach diesen Versuchen kann wohl die Identität von Berberin-, Narkotin- und Hydrastinhemipinsäure nicht bezweifelt werden.

Nikotinsäure. Der in Wasser schwer lösliche Teil der aus der sauren Lösung in Äther übergegangenen Oxydationsprodukte des Hydrastins wurde durch wiederholte Umkrystallisation aus siedendem Essigäther gereinigt. Es resultierten auf diese Weise farblose, glänzende, bei 228° C. schmelzende Nadeln, welche beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt sublimierten. Dieselben erwiesen sich als stickstoffhaltig. Von kaltem Wasser wurden sie gar nicht, von heifsem Wasser nur schwer gelöst. Eisenchlorid verursachte in der wässerigen Lösung keine Färbung, erst beim Erwärmen trat die für Nikotinsäure charakteristische Rotfärbung ein.

---

in der Weise aus, dafs die Temperatur sehr rasch steigt, so findet man, namentlich wenn die Menge der angewendeten Hemipinsäure (relativ) etwas beträchtlicher ist, den Schmelzpunkt um 15° C. höher. Unter letzteren Bedingungen schmolzen Proben derselben Hemipinsäure bei 178°, 180°, ja sogar erst bei 182° C. Hemipinsäure aus Berberin, Narkotin und Hydrastin zeigten in dieser Beziehung vollkommene Übereinstimmung. Die Erklärung dieser eigentümlichen Erscheinung ist in dem Umstande zu suchen, dafs die Bildung des im reinen Zustande schon bei 166 bis 167° C. schmelzenden Hemipinsäure-Anhydrids bei Anwendung sehr kleiner Hemipinsäuremengen und sehr langsam steigender Temperatur bereits bei 165 bis 166° C. stattfindet. Gröfsere Mengen von Hemipinsäure-Anhydrid können, wie ja bereits Matthiessen und Wright beobachteten, durch ½stündiges Erhitzen auf 170° C., also auf eine Temperatur, die immer noch 10 bis 12° unter dem eigentlichen Schmelzpunkte der Hemipinsäure liegt, gewonnen werden.

Obige Bestimmungen habe ich unter Anwendung eines auf seine Richtigkeit zuvor geprüften Geifsler'schen Normalthermometers ausgeführt, das zu den früheren, vor zwei und drei Jahren ausgeführten Bestimmungen benutzte Normalthermometer konnte leider nicht mehr verwendet werden. Ich mufs es daher dahingestellt sein lassen, ob die Differenz von 4° C., welche zwischen unseren früheren, unter den gleichen Bedingungen, sowie an demselben Material gemachten Beobachtungen und meiner jetzigen obwaltet, nur auf eine allmählich eingetretene Unrichtigkeit des seiner Zeit ebenfalls auf seine Genauigkeit geprüften Thermometers, wie es den Anschein hat, zurückzuführen ist.

Bei der Kontrolle der Schmelzpunkte der sonstigen Berberinabkömmlinge, die in jener Abhandlung „über Berberisalkaloide" beschrieben sind, habe ich keine Differenzen mit den bezüglichen Angaben konstatieren können. E. Schmidt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3202 der bei 100° getrockneten Substanz ergaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,6888 CO_2 = 58,66 Proz. C und 0,1136 H_2O = 3,94 Proz. H.

Gefunden:

C	58,66 Proz.
H	3,94 „

Berechnet für Nikotinsäure, $C_6H_5NO_2$

C	58,53 Proz.
H	4,06 „

Da die durch Ausschütteln mit Äther von Hemipinsäure und Nikotinsäure befreite Salzmasse auf Zusatz von Phosphormolybdänsäure und von anderen Alkaloidreagentien eine Fällung gab, haben wir versucht, derselben, nach dem Austrocknen und Durchfeuchten mit starker Kalilauge, durch Ausschütteln mit Äther und mit Chloroform den betreffenden alkaloidartigen Körper zu entziehen. Diese Versuche waren jedoch nicht von Erfolg gekrönt, nur machten wir hierbei die Beobachtung, dafs die alkalische Salzmasse nach mehrtägigem Stehen einen Geruch nach Methylamin entwickelte. Letztere Verbindung, die anscheinend nur als ein Zersetzungsprodukt der gesuchten Base auftrat, konnte nach dem Abdestillieren leicht durch die Form ihres Platindoppelsalzes weiter gekennzeichnet werden. Ammoniak konnte in diesem Destillate nicht nachgewiesen werden.

Auch durch Fällung mit Quecksilberjodid-Jodkalium und Zerlegen des hierdurch erzielten Niederschlags durch feuchtes Silberoxyd konnte das neben Kohlensäure, Hemipinsäure und Nikotinsäure aus dem Hydrastin gebildete Oxydationsprodukt nicht in greifbarer Gestalt isoliert werden. Da ohnehin die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dafs der gesuchte alkaloidartige Körper durch die Behandlung mit starker Kalilauge, bezüglich mit Silberoxyd, bereits eine weitere Zersetzung erlitten haben konnte, haben wir das Hydrastin unter Anwendung von Baryumpermanganat und Ätzbaryt der Oxydation unterworfen. Da bei letzterem Oxydationsversuche die gleichen Versuchsbedingungen innegehalten wurden, wie bei der Oxydation des Hydrastins durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, so war es leicht erklärlich, dafs auch hierbei Hemipinsäure und Nikotinsäure als Oxydationsprodukte resultierten. Nach dem Ausschütteln dieser Säuren aus dem von Baryt befreiten Reaktionsprodukte lieferte die salzsaure Lösung des Rückstandes auf

Zusatz von Platinchlorid auch hier nur eine verhältnismäfsig geringe Menge eines schwer löslichen Platindoppelsalzes. Wir haben versucht, dasselbe durch Umkrystallisieren aus heifsem, salzsäurehaltigem Wasser zu reinigen, konnten jedoch keine zur Analyse ausreichende Quantität davon erhalten. Die Lösung dieses Platindoppelsalzes, ebenso die des hieraus dargestellten Hydrochlorats, zeigten ähnliche Fluorescenzerscheinungen, wie die Lösungen der entsprechenden Hydrastininverbindungen. Vielleicht lag auch hier nur Hydrastinin oder eine dem Hydrastinin nahestehende Base vor, als deren weitere Zersetzungsprodukte die von uns isolierte Nikotinsäure und das Methylamin anzusprechen sind.

Ist auch in dem Verhalten, welches Berberin und Hydrastin gegen Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zeigen, eine gewisse Ähnlichkeit nicht zu verkennen, so ist letztere doch nicht in einem solchen Umfange vorhanden, dafs sich hieraus bereits ohne weiteres gewisse Schlüsse auf eine Ähnlichkeit in der Konstitution beider Alkaloide ziehen liefsen.

d) Oxydation des Hydrastins durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

Je 5 g Hydrastin wurden zu diesem Zwecke in 50 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Wasser zum Liter verdünnt und alsdann ohne Erwärmung allmählich mit kleinen Mengen 1proz. Kaliumpermanganatlösung versetzt. Nach dem Verschwinden der zunächst eingetretenen Rotfärbung zeigte die gesamte Flüssigkeit eine intensiv blaue Fluorescenz, die erst in dem Mafse verschwand, als das Oxydationsgemisch infolge weiterer Permanganatzusätze eine gelbliche Farbe annahm. Die Zusätze von Permanganatlösung wurden so lange gemacht, bis etwa 1 l der 1proz. Lösung verbraucht war. Bei den letzten Zusätzen von Permanganat machte sich eine schwache Kohlensäureentwickelung bemerkbar. Zur Isolierung der gebildeten Oxydationsprodukte neutralisierten wir das Reaktionsprodukt mit Kalilauge, dampften die filtrierten Flüssigkeiten zur Trockne ein und schüttelten den mit Schwefelsäure durchfeuchteten Verdampfungsrückstand wiederholt mit Äther aus. Das nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende, allmählich erstarrende Liquidum wurde wiederholt aus heifsem Wasser, unter Anwendung von etwas Tierkohle, umkrystallisiert und hierdurch in farblose, seidenglänzende Nadeln verwandelt. Dieselben erwiesen sich als stick-

stofffrei; der Schmelzpunkt derselben lag bei 145° C. Durch das gesamte Verhalten, sowie durch die Analyse kennzeichnete sich die neue Verbindung als Opiansäure.

0,1944 der bei 100° getrockneten Säure lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,4056 CO_2 und 0,0810 H_2O.

Gefunden:

C 56,90 Proz.
H 4,62 „

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_5$.

C 57,13 Proz.
H 4,77 „

Soweit waren diese Oxydationsversuche bereits von dem einen von uns (S.) zum Abschlufs gebracht, als die erste Publikation von Freund und Will über das Hydrastin[1]) erschien und hierdurch zu unserer Kenntnis gelangte, dafs diese Forscher unter den gleichen Versuchsbedingungen ebenfalls Opiansäure aus dem Hydrastin isolierten.

Da eine Probe der durch Ausschütteln mit Äther von Opiansäure befreiten Salzmasse auf Zusatz von Alkaloidreagentien eine nicht unbedeutende Fällung gab, bemühten wir uns, die neben Opiansäure gebildete Base in einer ähnlichen Weise zu isolieren, wie wir dies bei dem in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat erhaltenen Oxydationsprodukte zur Ausführung brachten. Der Erfolg entsprach jedoch auch hier nicht unseren Erwartungen. Wir wiederholten daher diesen Oxydationsversuch mit der Änderung, dafs wir an Stelle von Kaliumpermanganat Baryumpermanganat verwendeten. Auch unter diesen Bedingungen wurde Opiansäure in reichlicher Menge gebildet, jedoch gelang es uns, auch durch Fällung der salzsauren Lösung des von Opiansäure in der oben erörterten Weise befreiten Reaktionsproduktes mit Platinchlorid eine nicht unbeträchtliche Menge eines bräunlich gefärbten Doppelsalzes zu erhalten. Durch wiederholte Umkrystallisation aus heifsem, salzsäurehaltigem Wasser gelang es ohne Schwierigkeiten, letzteres Salz in wohl ausgebildete, rotgelbe Nadeln zu verwandeln.

Der gesamte Habitus dieses Platindoppelsalzes stimmte mit dem des Hydrastinin-Platinchlorids überein, auch die Lösung desselben zeigte die für diese Verbindung charakteristische blaue Fluorescenz. Die

---

[1]) Berichte d. d. chem. Gesellschaft 1886, S. 2800.

Identität beider Salze fand durch die Elementaranalyse eine weitere Bestätigung.

0,1212 des bei 100⁰ getrockneten Platindoppelsalzes lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Spirale 0,1500 g CO_2 und 0,0371 g H_2O; im Schiffchen fand sich 0,0300 g metallisches Platin vor.

Gefunden:

C	33,75 Proz.
H	3,40 „
Pt	24,75 „

Berechnet für $(C_{11}H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$

C	33,52 Proz.
H	3,04 „
Pt	24,68 „

Die Ausbeute an Hydrastinin-Platinchlorid, die unter obigen Bedingungen erzielt wurde, war im Vergleiche zu der, welche an diesem Doppelsalze bei der Oxydation des Hydrastins mit Braunstein und Schwefelsäure sowie mit Platinchlorid resultierte, nur eine sehr geringe. Es gewinnt daher den Anschein, als ob das bei obigen Versuchen primär, neben Opiansäure, gebildete Hydrastinin durch die Einwirkung des Kaliumpermanganats eine weitere Zersetzung erleidet, wenigstens dürfte hierfür die gegen Ende der Oxydation eintretende Kohlensäureentwickelung, sowie das Vorkommen von Methylamin in dem Filtrate des durch Platinchlorid erzielten Niederschlags von Hydrastinin-Platinchlorid sprechen.

Die von Lyons[1]) bei Zusatz einer geringen Menge von Kaliumpermanganat zu einer Lösung von Hydrastin in verdünnter Schwefelsäure beobachtete blaue Fluorescenz dürfte wohl nur auf die Bildung von Hydrastinin zurückzuführen sein.

e) Oxydation des Hydrastins mit Chromsäure.

Die Veranlassung zu diesen Versuchen bildete die Beobachtung, dafs das Hydrastinchromat schon bei der Umkrystallisation aus heifsem, salzsäurehaltigem Wasser eine Zersetzung, unter Bildung von Chromoxydsalz und, nach der gleichzeitig auftretenden blauen Fluorescenz zu schliefsen, auch von Hydrastinin, erleidet. Um diesen Vorgang näher

[1]) Arch. d. Pharm. 1886.

zu studieren, haben wir je 5 g Hydrastin in 100 ccm verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Wasser zum Liter verdünnt und mit 1 l 0,5proz. Chromsäurelösung vermischt. Nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Mischung zur Beendigung der Oxydation einige Stunden lang im Dampfbade erwärmt und hierauf die reine grün gefärbte Lösung zum dünnen Syrup eingedampft. Durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther konnte dem sauren Liquidum Opiansäure entzogen werden, welche nach dem Umkrystallisieren aus heifsem Wasser, unter Anwendung von etwas Tierkohle, in farblosen, seidenglänzenden, bei 145° C. schmelzenden Nadeln resultierte.

Aus der Lösung des von Opiansäure befreiten Rückstandes in verdünnter Salzsäure schied Platinchlorid ein Doppelsalz ab, welches nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser leicht in die charakteristische Form des Hydrastinin-Platinchlorids übergeführt werden konnte.

0,3032 des bei 100° getrockneten Platindoppelsalzes hinterliefsen beim vorsichtigen Glühen im Porzellantiegel bis zum konstanten Gewicht 0,0746 metallisches Platin.

Gefunden:

Pt 24,60 Proz.

Berechnet für $(C_{11}H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$

Pt 24,68 Proz.

Da in den Oxydationsprodukten aufser Hydrastinin und Opiansäure (sowie einer geringen Menge von Hemipinsäure) andere Körper nicht nachweisbar waren, so kann wohl angenommen werden, dafs die Spaltung des Hydrastins auch durch Chromsäure im Wesentlichen im Sinne nachstehender Gleichung verläuft:

$$\underset{\text{Hydrastin}}{C_{21}H_{21}NO_6} + O = \underset{\text{Hydrastinin}}{C_{11}H_{11}NO_2} + \underset{\text{Opiansäure.}}{C_{10}H_{10}O_5}$$

Aus den vorstehenden Versuchen geht hervor, dafs das Hydrastin unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln der verschiedensten Art unter Aufnahme von Sauerstoff ziemlich glatt in Hydrastinin und Opiansäure, bezüglich in Abkömmlinge dieser beiden Verbindungen zerlegt wird. Bei der Gleichartigkeit der unter verschiedenen Versuchsbedingungen erzielten Resultate haben wir daher von weiteren Oxydationsversuchen des Hydrastins zunächst Abstand genommen. Es mag hier nur noch das qualitative Verhalten gegen zwei Oxydationsmittel Er-

wähnung finden, in welchem das Hydrastin eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Morphin zeigt.

Versetzt man eine Lösung von Hydrastin in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure mit einer wässerigen Lösung von Jodsäure, so tritt eine Abscheidung von Jod ein, welche sich ziemlich rasch beim Erwärmen, langsam in der Kälte vollzieht. Narkotin zeigt dieses Verhalten allmählich auch. Wird hierauf das Jod durch Schütteln mit Chloroform entfernt, so zeigt die wässerige Flüssigkeit eine intensiv blaue Fluorescenz, vermutlich von gebildetem Hydrastinin herrührend.

Fügt man ferner zu einer verdünnten, eisenchloridhaltigen Lösung von Ferricyankalium eine Lösung von Hydrastin in einer verdünnten Mineralsäure, so tritt allmählich eine intensive Blaufärbung, von gebildetem Turnbull's Blau herrührend, ein. Narkotin zeigt ein ähnliches Verhalten.

III. Über die Beziehungen des Narkotins zum Hydrastin.

Von Ernst Schmidt.

Aus den vorstehenden Versuchen geht hervor, dafs sich das Hydrastin sowohl durch die Zusammensetzung:

$$C^{21}H^{21}NO^{6} = \text{Hydrastin,}$$
$$C^{22}H^{23}NO^{7} = \text{Narkotin,}$$

als auch durch sein Verhalten gegen Braunstein und Schwefelsäure, sowie gegen Platinchlorid:

$$\underset{\text{Hydrastin}}{C^{21}H^{21}NO^{6}} + O = \underset{\text{Hydrastinin}}{C^{11}H^{11}NO^{2}} + \underset{\text{Opiansäure}}{C^{10}H^{10}O^{5}}$$
$$\underset{\text{Narkotin}}{C^{22}H^{23}NO^{7}} + O = \underset{\text{Cotarnin}}{C^{12}H^{13}NO^{3}} + \underset{\text{Opiansäure}}{C^{10}H^{10}O^{5}}$$

dem Narkotin zur Seite stellt. Über das Verhalten des Narkotins gegen Kaliumpermanganat in saurer und in alkalischer Lösung, sowie gegen Chromsäure liegen bisher nur so spärliche Angaben in der Litteratur vor, dafs sich zunächst nicht entscheiden läfst, ob auch hier eine Analogie zwischen Narkotin und Hydrastin obwaltet oder nicht. Herr Kerstein hat es auf meine Veranlassung übernommen, diese und noch manche andere Lücke durch neue Versuche auszufüllen.

Ein Vergleich der empirischen Formeln des Hydrastins und Narkotins zeigt, dafs sich diese beiden Basen nur durch den Rest CH^2O unterscheiden. Die Untersuchungen von Matthiessen,[1]) welche durch die direkten Methoxylbestimmungen von Zeisel[2]) eine Bestätigung gefunden haben, lehren aber, dafs das Narkotin drei Methoxylgruppen $O.CH^3$ enthält, ihm daher die Formel

$$C^{19}H^{14}(O.CH^3)^3NO^4$$

zuzuerteilen ist. Es lag nun die Vermutung nahe, dafs in dem Molekül des Hydrastins nur zwei Methoxyle: $O.CH^3$, enthalten sind, so dafs die Formel letzterer Base

$$C^{19}H^{15}(O.CH^3)^2NO^4$$

zu schreiben sein würde. Der Versuch hat diese Vermutung bestätigt; das Hydrastin enthält nur zwei, das Narkotin dagegen drei Methoxylgruppen $O.CH^3$. Es ist somit das Narkotin als methoxyliertes Hydrastin anzusprechen:

$$C^{21}H^{21}NO^6 = \text{Hydrastin},$$
$$C^{21}H^{20}(O.CH^3)NO^6 = \text{Narkotin}.$$

Die nach den Angaben von Zeisel (l. c.) ausgeführten Methoxylbestimmungen ergaben folgende Resultate:

I.	0,2386 g	Hydrastin	lieferten	0,2962 g	AgJ
II.	0,2822 g	„	„	0,3405 g	„
III.	0,4253 g	„	„	0,5266 g	„

Berechnet für $C^{19}H^{15}(O.CH^3)^2NO^4$		Gefunden: I.	II.	III.
CH^3	7,83.	7,92	7,70	7,90.

Da das drei Methoxyle enthaltende Narkotin bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure, sowie mit Platinchlorid in Opiansäure und Cotarnin, das zwei Methoxyle enthaltende Hydrastin unter den gleichen Bedingungen in Opiansäure und Hydrastinin gespalten wird, in der Opiansäure: $C^6H^2(O.CH^3)^2 \left\{ \begin{array}{l} COH \\ CO.OH \end{array} \right.$, aber zwei Methoxyle $O.CH^3$ enthalten sind, so sollte man erwarten, dafs in dem Cotarnin noch eine (bereits von Wright nachgewiesen), in dem Hydrastinin dagegen keine Methoxylgruppe mehr enthalten sei. Ob diese Annahme

---

[1]) Annalen d. Chemie. Suppl. 7, S. 59.

[2]) Monatsh. f. Chemie VI, p. 989

richtig ist, das Cotarnin also als methoxyliertes Hydrastinin anzusprechen ist, werden die weiteren Versuche, die mich in dieser Richtung beschäftigen, zeigen. Ich behalte mir vor, sowohl hierüber, als auch über die hiermit im Zusammenhange stehenden Versuche der Überführung von Hydrastin in Narkotin später eingehend zu berichten.

Marburg, im März 1888.

Berichtigung. Heft 7, S. 316, Z. 16 v. o. lies Caesiumoxyd statt Calciumoxyd.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Zur Theorie des Bleikammerprozesses. Im allgemeinen hält man die Bildung der Schwefelsäure im Bleikammersystem für einen ziemlich einfachen Prozefs, jedoch ist die genaue Kenntnis des Prozesses trotzdem ziemlich mangelhaft. G. Lunge, der sich ausführlich mit dem Studium desselben beschäftigt und diese Studien an einem wirklichen Kammersysteme vorgenommen, statt sich nur mit Laboratoriumsversuchen zu begnügen, führt den Beweis, dafs die Hereinziehung der Untersalpetersäure bezw. des Stickstoffdioxydes, dem man bis jetzt vielfach die Hauptwirkung zuschrieb, in den Prozefs durchaus unberechtigt ist. Untersalpetersäure NO_2 kann nur entstehen, wenn trockenes Stickoxyd mit trockenem Sauerstoff zusammentrifft, welche Bedingung in einer mit Dampf übersättigten Kammeratmosphäre von 60 bis 80° nirgends vorhanden ist. Nach seinen Untersuchungen formuliert Lunge den Vorgang in den Bleikammern, abgesehen von unbedeutenden Nebenreaktionen, folgendermafsen: Die Bildung der Schwefelsäure in der Bleikammer beruht der Hauptsache nach auf der Bildung von Nitroxylschwefelsäure. Diese tritt aus Schwefeldioxyd, Sauerstoff und salpetriger Säure zusammen und wird gleich darauf, indem sie überschüssiges Wasser trifft, in Schwefelsäure und Stickstofftrioxyd zerlegt, welches letztere mit Wasser zusammen von neuem salpetrige Säure bildet und den Prozefs von vorn beginnen läfst:

$$2SO_2 + 2HNO_2 + O_2 = 2SO_2(OH)(ONO);$$
$$2SO_2(OH)(ONO) + H_2O = 2SO_2(OH)_2 + N_2O_3;$$
$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2.$$

Eine direkte Bildung von Schwefelsäure aus schwefliger Säure durch Reduktion von NO_2 und N_2O_3 nach den Gleichungen:

$$SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO;$$
$$SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO;$$

geht zweifellos nur in unbedeutendem Grade vor sich, obgleich man in neuerer Zeit fast allgemein diese Reaktionen für die Hauptreaktionen gehalten hat. Untersalpetersäure kommt im normalen Kammerbetriebe nicht vor.

Es ergibt sich aus Vorstehendem, dafs Lunge den Kammerprozefs nicht als eine abwechselnde Reduktion und Oxydation von Stickoxyden auffafst, sondern als eine Kondensation der salpetrigen Säure mit schwefliger Säure und Sauerstoff zur Nitroxylschwefelsäure und eine Wiederabspaltung der salpetrigen Säure aus der letzteren durch Einwirkung von Wasser.

Zum Schlufs seiner Arbeit betont der Verfasser, dafs die Praxis der Schwefelsäurefabrikation heutzutage von der Theorie nicht viel lernen könne. Bezüglich der Ausnutzung des Schwefels wäre man schon fast oder ganz bis zur äufsersten Grenze gelangt, ebenso könne der Verbrauch an Salpeter wohl kaum mehr irgend erheblich unter den kleinen Betrag verringert werden, mit dem die best eingerichteten und sorgfältigst geleiteten Fabriken arbeiten. Man könnte vielleicht verlangen, in der Kammer selbst zu konzentrierter Säure zu gelangen, doch widerstreben dem Theorie und Praxis in gleicher Weise, aufserdem gelangt man jetzt allgemein im Gloverturm oder anderweitig durch Benutzung von sonst verlorener Wärme auf eine 80 proz. Säure. Dagegen beansprucht die Schwefelsäurebildung eine sehr lange Zeit und infolge dessen einen enormen Raum, eben das Bleikammersystem. Die Schwefelsäurebildung liefse sich nach Lunge vermutlich sehr beschleunigen, wenn ein wirklich brauchbares System zur fortwährenden und gründlichen Mischung der Gase erfunden würde, wenn also das abwechselnde Spiel der Reaktionen in weit kürzeren Zwischenräumen einträte. Noch mehr würde dies beschleunigt werden, wenn die Verdünnung der Gase mit Stickstoff fortfiele, wenn man also mit reinem Sauerstoff statt mit atmosphärischer Luft arbeiten könnte. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 67.)*

Die Einwirkung von Schwefel auf die Salze der aromatischen Oxyverbindungen studierte M. Lange. Schon beim Erwärmen der wässerigen Lösungen der Natriumsalze der Oxyverbindungen mit Schwefe entstehen Thiosubstitutionsprodukte. Die meisten derselben sind in Wasser völlig unlöslich.

Einwirkung von Schwefel auf β-Naphtolnatrium. Werden 2 Moleküle β-Naphtol unter Zusatz von 3—4 Molekülen NaOH in Wasser gelöst und mit einem Überschufs von Schwefelpulver gekocht, so findet Lösung des Schwefels statt. Bei genügender Konzentration der Lösung wird dieselbe ein dichter krystallinischer Brei, beim Auswaschen mit Wasser auf dem Filter hinterbleibt weifses Dioxydinaphtyldisulfid. Aus Eisessig krystallisiert es in weifsen, undurchsichtigen Nadeln der Formel $(C_{10}H_6OH)_2S_2$.

In der Mutterlauge und dem Auswaschwasser ist eine leichter lösliche Modifikation dieser Verbindung enthalten, welche durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol in langen eigelben Nadeln erhalten wird.

Einwirkung von Schwefel auf Resorcin. Löst man 2 Mol. Resorcin und 6 Mol. NaOH in Wasser und erwärmt unter Zusatz von 6 Mol. Schwefel, so findet bald vollkommene Lösung des Schwefels statt. Wird das Reaktionsprodukt hierauf mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein geschwefeltes Resorcin in voluminösen Flocken von schwach gelber Farbe aus, welches in üblichen Lösungsmitteln so zu sagen unlöslich ist, so dafs eine Überführung in krystallinische Form nicht gelang. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $\substack{OH\\OH}>C_6H_2<\substack{S\\S}$. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 260.)*

Über die Kondensation des Formaldehyds unter verschiedenen Bedingungen berichtet O. Loew. Der Formaldehyd, welcher sich durch eine leichte Umwandlung in Ameisensäure und Methylalkohol von anderen Aldehyden der Fettreihe unterscheidet, liefert darin noch einen prägnanteren Unterschied, dafs er mit Säuren nicht kondensiert werden kann. Am leichtesten kondensiert er sich durch starke Basen; auch Metalle wirken kondensierend, z. B. Eisen, Blei und Zinn. Bei der Kondensation durch Basen finden stets zwei Prozesse nebeneinander statt, nämlich die Bildung von Ameisensäure und die Kondensation zu einem Zucker.

Sehr stark kondensierend wirkt Bleioxyd auf Formaldehyd ein; digeriert man eine 1- bis 3 proz. Lösung des letzteren mit etwas Bleiglätte mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade, so wird er vollständig zu Formose kondensiert, wobei aber rasch weitere Zersetzung unter Bräunung eintritt. Ein Teil des Bleioxyds geht in Lösung, während ein anderer Teil zu grauem, pulverförmigem metallischem Blei wird. Das Formaldehyd ist die einzige bis jetzt bekannte organische Verbindung, welche in wässriger Lösung eine reduzierende Wirkung auf Bleioxyd ausübt. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 270.)*

Calciumkupferacetat. Dieses Doppelsalz, welches zuerst von Ekling dargestellt wurde, hat nach Fr. Rüdorff die Zusammensetzung: $Ca(C_2H_3O_2)_2 + Cu(C_2H_3O_2)_2 + 6\,H_2O$. Zu seiner Darstellung ist zu beachten, dafs dasselbe zu den Doppelsalzen gehört, welche nur aus Lösungen krystallisieren, die den einen Bestandteil im Überschufs enthalten. Man verfährt am besten folgendermafsen: 25 g (1 Mol.) Kupferacetat mit 66 g (3 Mol.) Calciumacetat werden unter mäfsigem Erwärmen in 350 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wird filtriert, beim Abkühlen derselben scheidet sich das Doppelsalz in schönen Krystallen aus. Nach geringem Eindampfen erhält man noch einen zweiten Anschufs von Krystallen; dampft man aber stärker ein, so scheidet sich neben dem Doppelsalze Calciumacetat aus. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 279.)*

Über das Thiophosgen. Dieser interessante Körper, welcher an Stelle des Sauerstoffs des Chlorkohlenoxyds oder Phosgengases Schwefel enthält, wird seit kurzem fabrikmäfsig hergestellt. Das technische Produkt ist nach H. Bergreen eine rote, leicht bewegliche Flüssigkeit, die durch die Feuchtigkeit der Luft langsam zersetzt wird und deshalb beim Öffnen des Gefäfses stark raucht. Etwa 5 g in einer 20 bis 30 cm langen Glasröhre den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt, gingen in einigen Tagen in die feste polymere Modifikation des Thiophosgen über.

Während das Phosgen von Wasser sofort zersetzt wird, ist das Thiophosgen gegen kaltes Wasser sehr beständig, indem es erst nach wochenlangem Stehen ganz zerlegt wird. Beim Kochen mit Wasser ist die Zersetzung in einigen Stunden vollendet, wobei Salzsäure, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff auftreten nach der Gleichung:

$$CSCl_2 + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,HCl + H_2S.$$

Bei der Einwirkung von Thiophosgen auf Ammoniak, indem ersteres in absolutem Äther gelöst und dann in diese Lösung getrocknetes Ammoniakgas geleitet wird, bildet sich Rhodanammonium. Das Thiophosgen wird also durch Ammoniak im Sinne der Gleichung zersetzt:

$$CSCl_2 + H_3N = 2\,HCl + CSNH,$$

wobei dann die Salzsäure, sowie die Rhodanwasserstoffsäure mit weiteren Mengen Ammoniak zu Salmiak bezw. Rhodanammonium zusammentreten.

Durch Einwirkung von Thiophosgen auf Benzol bei Gegenwart von Aluminium gelangte Verfasser zum Thiobenzophenon $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}{>}CS$, also zu

Ketonen, in denen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, welche bis jetzt noch nicht dargestellt waren. Auch die Thioketone der Fettreihe scheinen darstellbar zu sein durch Einwirkung von Thiophosgen auf die entsprechenden Zinkalkyle, jedoch sind diese Untersuchungen noch nicht abgeschlossen. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 337.)*

Einwirkung von Brom auf Jodoform. Bouchardat will durch Einwirkung von Brom, selbst im Überschufs, ein Bromojodoform der Formel $CHBr_2J$ erhalten haben. Dem gegenüber stellt K. Löscher fest, dafs er bei der Einwirkung von Brom auf Jodoform, wenn er auch noch so wenig Brom anwandte, stets nur Bromoform $CHBr_3$ erhielt, welches event. noch vorhandenes CHJ_3 auflöste. Das von Bouchardat beschriebene „Bromojodoform“ war kein einheitlicher Körper, sondern eine Auflösung von CHJ_3 in $CHBr_3$. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 410.)*

Über ein neues Vorkommen des Germaniums. Gerh. Krüss fand das Germanium, welches bisher nur im Argyrodit der Fundgrube Himmelfürst aufgefunden worden war, als Bestandteil von Euxeniten. Der Euxenit enthielt ungefähr $^1/_{10}$ Proz. Germaniumoxyd, welches in demselben, Titansäure vertretend, auftritt. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 131.)*

Über die Giftigkeit des Saffransurrogats, als welches bekanntlich Dinitrokresolkalium oder Ammonium dient, stellte Th. Weyl weitere Versuche an. Schon Dosen von 0,054 g pro Kilo, welche in wenig Wasser oder Milch suspendiert Hunden von 5 bis 7 kg Gewicht durch die Schlundsonde direkt in den Magen gebracht wurden, verursachten nach wenigen Minuten krampfartiges Erbrechen. Die Tiere gingen meist in einem Krampfanfall zu Grunde. Subkutane Dosen von 0,02 g pro Kilo führten ebenfalls Erbrechen herbei und die Tiere starben unter Krämpfen in 1 bis $1^1/_2$ Stunden.

Dafs nach diesen Resultaten die Anwendung des Saffransurrogates zum Färben von Nahrungsmitteln nicht zugelassen werden kann, ist wohl selbstverständlich. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 512.)*

Über die Lage der Atome im Raume verbreitet sich Joh. Wislicenus, auf dessen Schrift „Über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen“ jüngst (Arch. Pharm. 25, p. 790) aufmerksam gemacht wurde. Aus seinem Gedanken über dies hochinteressante Gebiet sei einiges hier wiedergegeben. Man wird nicht umhin können, sich die Atome als räumliche Gebilde vorzustellen und den Sitz der chemischen Wirkungseinheiten bei den mehrwertigen Elementaratomen in verschiedene Gegenden dieser räumlichen Gebilde zu verlegen. Dem stehen prinzipielle Schwierigkeiten nicht im Wege, sobald man die sogenannten Elementaratome nicht als Atome im strengen Sinne, sondern als aus Urelementaratomen zusammengesetzte Gruppen einfacherer Art, ähnlich wie es die zusammengesetzten Radikale in komplizierterem Grade sind, auffafst. Angesichts des Nachweises der Periodizität in den Beziehungen zwischen Eigenschaften und Gewichten der Elementaratome ist die Zusammengesetztheit derselben gewifs wahrscheinlicher, als ihre Einfachheit. Wie Verfasser mitteilt, wird er in nächster Zeit auf Grund von Experimentaluntersuchungen näher beweisen, dafs die Frage nach der räumlichen Atomanordnung der experimentellen Prüfung zugänglich ist und dieselbe in durchaus befriedigender Weise besteht.

Die empirische Untersuchung der quantitativen Zusammensetzungsverhältnisse chemischer Verbindungen führte zunächst zu dem Gesetze der multiplen Proportionen und dieses zur neuen naturwissenschaftlichen Atomistik. Die Bestimmungen der Atomgewichte blieben aber, was die

wahre Gröfse derselben anbelangte, unbefriedigende und streitige, bis für eine grofse Zahl chemischer Verbindungen — ein Verdienst der organischen Chemie — wirklich vergleichbare Molekulargewichte ermittelt werden konnten, aus welchen dann die wirklich vergleichbaren Atomgewichte abgeleitet wurden. Das Studium der Molekularzusammensetzung gab ferner nach Feststellung der Atomgewichte den Begriff der Wertigkeit, woraus sich die Gesetze der Atomverkettung u. s. w. entwickelten. In ganz ähnlicher Weise wird die empirische Aufklärung der räumlichen Verteilungsweise der Atome in den Molekülen Anhaltspunkte über die geometrischen Eigenschaften der Atome unserer Elemente ergeben. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 581.)*

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolin studierte G. Georgievics. Durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Chinolin wird zuerst bei 220 bis 230° Ortho- und dann bei 240 bis 300° Parachinolinsulfosäure gebildet, und zwar nur diese beiden. Die Orthochinolinsulfosäure geht beim Erhitzen mit englischer Schwefelsäure auf 240 bis 300° glatt in die Parasäure über. *(Monatsh. f. Chemie 8, p. 639.)*

Trennung des Zinnoxydes von Wolframsäure. Da gegenwärtig wolframhaltige Bronzen mannigfach verwendet werden, kommt der Analytiker in die Lage, häufiger eine Trennung genannter Körper vornehmen zu müssen. E. Donath und F. Müllner empfehlen folgende Methode: Das Gemisch von Zinnoxyd und Wolframsäure, wie es bei der Analyse solcher Legierungen durch Zersetzung mit Salpetersäure erhalten wurde, wird geglüht und gewogen, sodann in einer Achatschale mit dem doppelten Volumen reinen Zinkpulvers zerrieben und in einen kleinen Porzellantiegel gebracht. Der bedeckte Tiegel wird nun eine Viertelstunde lang stark geglüht. Nach dem Abkühlen bringt man den schwammigen Inhalt in ein Becherglas, übergiefst hier mit mäfsig verdünnter Salzsäure, spült mit dieser Säure noch die am Tiegel haftenden Reste heraus und erhält die Flüssigkeit im Kochen, bis keine Wasserstoffentwickelung mehr eintritt und also alles Zink gelöst ist. In die abgekühlte Flüssigkeit trägt man vorsichtig gepulvertes Kaliumchlorat ein, bis das blaue Wolframoxyd zu gelber Wolframsäure oxydiert ist und die Flüssigkeit absolut nicht mehr blaugefärbt erscheint. Letztere wird dann mit mindestens dem anderthalbfachen Volumen Wasser verdünnt, 24 Stunden beiseite gestellt, die ausgeschiedene Wolframsäure abfiltriert, zuerst mit durch Salpetersäure angesäuertem Wasser, dann mit einer verdünnten heifsen Ammoniumnitratlösung gewaschen. Die Wolframsäure wird dann getrocknet, geglüht und gewogen. Das Zinnoxyd kann aus der Differenz zwischen dieser Wägung und der eingangs erwähnten des Gemisches von Zinnoxyd und Wolframsäure berechnet werden. Will man es direkt bestimmen, so fällt man aus dem Filtrat durch H_2S das Zinn als Sulfid und führt letzteres durch anhaltendes Glühen bei Luftzutritt event. unter Zusatz von Ammoniumnitrat in Zinnoxyd über. *(Monatsh. f. Chemie 8, p. 647.)*

Chinapflanzung in Java. Nach dem Bericht des Direktors der Chinapflanzung von Romunde beträgt die Ernte von 1887 rund 225 000 kg Rinde, wovon bis Ende des dritten Quartals 191 293 kg nach Batavia eingeliefert waren. *(Nieuw Tijdschr. Pharm. Nederl. 1888. S. 50.)*

C. J.

Vom Auslande.

Prof. Church berichtet über das allem Anschein nach allgemeine **Vorkommen des Aluminiums in blühenden Pflanzen.** Bekannt war das Vorkommen von Aluminium in den Lycopodiaceen, auch wurde seine Anwesenheit in Rhus vernix von einem japanesischen Chemiker

konstatiert. Prof. Church fand es im Kirschgummi, im Gummi arabicum, Tragant und anderen vegetabilischen Erzeugnissen. Nach „Analyst“ (Jan.) kommt dasselbe auch an Phosphorsäure gebunden im Weizenkleber vor. Prof. Church nimmt an, dafs es wahrscheinlich zufällig durch die Wurzeln aufgesaugt wird und in der Pflanzenphysiologie von keinerlei Bedeutung ist. *(Pharm. Journ. Transact. Ser. III, No. 918, p. 625.)*

Zum toxikologischen Nachweis von Strychnin empfiehlt R. A. Cripps das Stas'sche Verfahren in modifizierter Form. Die Substanz wird in passender Form mit ihrem sechsfachen Gewichte Weingeist 3 bis 6 Stunden nach vorherigem Zusatz von Weinsäure digeriert. Das Filtrat wird zu einem dicken Extrakt eingedampft, mit kaltem absoluten Alkohol extrahiert, filtriert und wieder eingedampft. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, Spiritus zugesetzt und unfiltriert in einen Scheidetrichter gebracht. Mit einer Mischung aus gleichen Teilen Chloroform und Äther werden durch öfteres Ausschütteln färbende Verunreinigungen entfernt, die wässrige Schicht abgesondert, mit Ammoniak alkalisch gemacht und ebenfalls mit Ätherchloroform ausgeschüttelt.

Die abgezogene Ätherchloroformschicht wird nun mit angesäuertem Wasser ausgeschüttelt, die wässrige Schicht abgelassen und dieselbe mit Ammoniak alkalisch gemacht. Das frei gemachte Alkaloid wird mit Ätherchloroform aufgenommen und aus demselben durch Verdunsten in genügend reinem Zustande gewonnen, um durch Farbenreaktionen nachgewiesen werden zu können. Bei einer mehrmaligen Extraktion der verschiedenen ätherischen und wässrigen Flüssigkeitsschichten soll diese Methode auch ganz befriedigende quantitative Resultate liefern. Von 0,90 Strychnin, welches in eine tote Katze eingeführt wurde, gelang es, auf diese Weise 0,85 als blafsgelbliche gut ausgebildete Krystalle wieder zu gewinnen. *(Pharm. Journ. and Transact., III. Ser., No. 920, p. 678.)*

Hydrargyrum salicylicum $C_7H_4O_3Hg$ empfiehlt Dr. Araujo in Rio de Janeiro als rasch wirkendes und kräftiges Quecksilberpräparat sowohl für innerlichen als auch äufserlichen Gebrauch. Dasselbe stellt ein geruch- und geschmackloses weifses amorphes Pulver von neutraler Reaktion dar. Es ist in Wasser und Weingeist fast unlöslich, dagegen in wässriger Chlornatriumlösung gut löslich. Eine heifs gesättigte Lösung gelatiniert beim Erkalten, jedoch löst sich die entstandene Gallerte auf Zusatz einer genügenden Menge Wassers bei gewöhnlicher Temperatur wieder auf. Durch Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure oder Kohlensäure wird Hydrargyrum salicylicum nicht zersetzt, wohl aber durch Mineralsäuren. *(Pharm. Journ. and Transact. III. Ser., No. 923, p. 742.)* *J. Sch.*

Nahrungs- und Genufsmittel, Gesundheitspflege.

Milch und Butter.

M. A. Mendes de Leon hat den Gehalt der Milch an Eisen auf kolorimetrischem Wege — mittelst der Rhodanreaktion — bestimmt. Die folgende Tabelle enthält die gefundenen Mittelwerte.

	1000 g Milch	100 g fettfreie Trockensubstanz	Anzahl der Bestimmungen	Anzahl der Individuen
Frauenmilch . . .	2,54 mg Fe	3,22 mg Fe	16	9
Eselinnenmilch . .	1,50 „	1,76 „	1	1
Kuhmilch	4,04 „	4,35 „	8	8

Der Eisengehalt der Milch ist im allgemeinen und speziell in der Frauenmilch sehr gering, und im Mittel niedriger gefunden als bei den meisten älteren Analysen. Es hat sich weiter gezeigt, dafs zwar das Eisen in der Milch in sehr wechselnden Mengen, und zwar auch bei ein und derselben Frau zu verschiedenen Zeiten, vorkommt, dafs aber die Unterschiede durchaus nicht so beträchtlich sind, als die früher schon bekannten Zahlen vermuten liefsen. Die Kuhmilch besitzt, entsprechend ihrem höheren Aschengehalte, einen höheren mittleren Eisengehalt, als andere bisher untersuchte Milcharten. Doch scheint ein bestimmtes Verhältnis zwischen der Eisenmenge und dem Gehalte der Milch an Trockensubstanz, Fett oder fettfreier Trockenmenge nicht zu bestehen. Die weitere Aufgabe, die sich Verfasser gestellt hatte, zu ermitteln, ob man im stande ist, auf medikamentösem Wege die Eisenmenge der Milch zu erhöhen, kann noch nicht als gelöst betrachtet werden. *(Archiv für Hygiene VII, p. 286—308.)*

F. Gantter empfiehlt für die Bestimmungen der Trockensubstanz und des Fettes in Milch und Butter, anstatt des üblichen Seesandes, Gypspulvers oder Papiers, die Verwendung von Holzstoff (Sulfitstoff), welcher zuvor getrocknet und durch Ausziehen mit Petroläther von Spuren Harzbestandteilen zu befreien ist. Für 5 bis 6 g Milch genügen 2 g Holzstoff, für 5 g Butter oder Fett 3 g desselben. *(Zeitschr. f. anal. Chem. 1887, p. 677—680.)*

Nach Rudolf Wollny ist die Reichert-Meissl'sche Butterprüfungsmethode mit folgenden Fehlerquellen behaftet: 1. Fehler durch absorbierte CO_2 während der Verseifung (kann bis + 10 Proz. betragen); 2. Fehler durch Ätherbildung bei der Verseifung (kann einen Verlust bis zu 8 Proz. bewirken); 3. Fehler durch Ätherbildung bei der Destillation (kann das Resultat bis um 5 Proz. vermindern); 4. Fehler durch die Kohärenz der Fettsäuren bei der Destillation (welcher in extremen Fällen bis 30 Proz. erreichen kann); 5. Fehler durch Verschiedenheit in Form und Gröfse der Destillationsgefäfse und der Zeitdauer der Destillation (kann das Resultat bis um ± 5 Proz. beeinflufsen). Die Methode ist daher in ihrer bisherigen Form für die Fettanalyse gänzlich unbrauchbar und mufs zu falschen Resultaten führen. Sämtliche Fehler lassen sich jedoch durch bestimmte Modifikationen, die im Folgenden wiedergegeben sind, vollkommen beseitigen. 5 g ausgeschmolzenes, klar filtriertes Butterfett werden in einen Kolben von 300 ccm Inhalt (runde Form, Halslänge 7 bis 8 cm, Halsweite 2 cm) genau abgewogen, 2 ccm 50 proz. Natronlauge, welche unter Kohlensäureabschlufs bewahrt und abgemessen wird, und 10 ccm Alkohol (96 Vol.-Proz.) hinzugefügt und die Mischung am Rückflufskühler unter zeitweiliger Bewegung des Kolbens im siedenden Wasserbade eine Viertelstunde lang erwärmt. Hierauf wird der Alkohol aus geschlossenem Kolben abdestilliert, wobei der letztere mindestens eine halbe Stunde lang im kochenden Wasserbade liegen mufs und darauf mittelst Pipette 100 ccm destilliertes Wasser in den Kolben eingefüllt, welcher danach, gegen Kohlensäurezutritt geschützt, noch eine Viertelstunde im Wasserbade liegen bleibt, so dafs die Seife vollständig aufgelöst ist. Die klare Seifenlösung wird darauf sofort und kochendheifs mit 40 ccm Schwefelsäure (wovon 30 bis 35 ccm 2 ccm der angewandten Natronlauge neutralisieren, 25 ccm SO_4H_2 auf 1 l Wasser) und mit zwei erbsengrofsen Bimssteinstückchen versetzt und der Kolben sofort mit dem Kühler verbunden. Dazu dient ein 0,7 cm weites Glasrohr, welches 1 cm über dem Kork zu einer Kugel von 2 bis 2,5 cm Durchmesser aufgeblasen und unmittelbar darauf in stumpfem Winkel nach oben umgebogen ist, dann ca. 5 cm lang in dieser Richtung verläuft und nochmals in stumpfem Winkel schräg nach unten umgebogen ist. Die

Mischung im Kolben wird zunächst durch eine kleine Flamme so lange ohne Kochen erwärmt, bis die unlöslichen Fettsäuren zu einer durchsichtigen, klaren Masse geschmolzen sind; darauf werden innerhalb einer halben Stunde genau 110 ccm in einen Mafskolben abdestilliert, das Destillat durch Schütteln gemischt und davon 100 ccm in einen Mafskolben abfiltriert. Aus letzterem werden sie in ein Becherglas gegossen, 1 ccm Phenolphtaleïnlösung (0,5 : 1 l 50 proz. Alkohol) zugefügt und mit Einzehntel norm. Barytlauge titriert. Ist Rotfärbung eingetreten, so wird der Inhalt des Becherglases in den Kolben zurückgegossen, die wieder entfärbte Flüssigkeit ins Becherglas zurückgebracht und mit einigen Tropfen Barytlauge bis zur eben sichtbaren Rotfärbung versetzt. (Durch einen Tropfen ist der Versuch zu entscheiden.) Von der dabei verbrauchten und mit 1,1 multiplizierten Anzahl Kubikcentimeter ist diejenige Zahl abzuziehen, welche bei einem genau ebenso ausgeführten blinden Versuche (ohne Fett) sich ergeben hat und welche nicht mehr als 0,33 betragen darf. *(Durch Chem. Centralbl. 1887, p. 1271.)*

Wein.

E. Pollack hat eine Anzahl persönlich erhobener Mostproben zur Vergärung gebracht und auf Salpetersäure geprüft. Die Prüfung erfolgte mittelst Diphenylaminlösung (0,01 Diphenylamin in 10 ccm verdünnter SO_4H_2 (1 : 3) gelöst, die Lösung mit konzentrierter SO_4H_2 auf 50 ccm gebracht), welche nur im absolut wasserhellen Zustande in Anwendung kam. Im übrigen wurde nach Borgmann's „Anleitung zur chemischen Analyse des Weins“ verfahren. Anstatt Papierfilter wurden Asbestfilter und zum Entfärben ausgeglühte Tierkohle benutzt. Je 2,0 des Reagens wurden in 2 Porzellanschälchen gebracht und hierauf von dem konzentrierten und entfärbten Weine 3 bezw. 6 Tropfen hinzugefügt. War nach 10 Minuten keine Blaufärbung zu bemerken, so wurde der Wein als salpetersäurefrei betrachtet. Unter 25 Naturweinen erwiesen sich 22 in diesem Sinne als salpetersäurefrei; bei 2 Proben war nach 10 Minuten, bei einer schon nach 5 Minuten eine schwache bläuliche Färbung bemerkbar. Wenn demnach in notorisch reinem Wein auch Spuren von Salpetersäure vorkommen können, so ist damit doch die Brauchbarkeit des Nachweises von Salpetersäure zum Zwecke der Begutachtung bei einer Weinanalyse kaum in Frage gestellt, weil man nur bei weit intensiver und rascher auftretenden Färbungen dem Nachweise der Salpetersäure einen Wert beilegt. *(Chemiker-Zeitung 1887, p. 1465.)*

T. Nakahama hat an einer Reihe von Weinsorten genau bekannter Abstammung die in der Litteratur empfohlenen Reaktionen zur Unterscheidung des Rotwein- und Heidelbeerfarbstoffes ausgeführt, und damit die Farbenreaktionen verglichen, welche alkoholische Auszüge aus Traubenhäuten, verschiedene Heidelbeersäfte und Heidelbeerweine gaben. Nur mit Amylalkohol, Barytwasser, Kalkwasser und kalt gesättigter Brechweinsteinlösung zeigen die beiden Farbstoffe mehr oder weniger verschiedene Reaktionen. Doch eignet sich von den genannten Reagentien nur allein die Brechweinsteinlösung zur Erkennung des fremden Farbstoffes in Gemischen aus echtem Rotwein mit Heidelbeersaft oder Heidelbeerwein. Bei einem Zusatz von 30 Proz. Heidelbeersaft erzeugt dieses Reagens sofort eine deutliche, blaurötliche Farbe, und beim Stehen während einer Nacht kann man schon Heidelbeerfarbstoff in einem Rotwein mit 20 Proz. Heidelbeersaft nachweisen. Heidelbeerwein zu Rotwein gesetzt, läfst sich schwerer nachweisen. Beim Stehen über Nacht läfst sich nur noch ein Zusatz von 30 Proz. erkennen. Kann daher die Brechweinsteinlösung auch nicht als ein Mittel zum Nachweise eines sehr geringen Heidelbeer-

saftzusatzes bezeichnet werden, so stellt sie unter allen bisher vorgeschlagenen Reagentien doch das einzige Mittel dar, um wenigstens gröbere Fälschungen leicht und sicher entdecken zu können. *(Archiv f. Hygiene VII, p. 405—419).*

Carl Amthor veröffentlicht die Ergebnisse der Analysen einer Reihe reiner 1885er Weine aus Elsafs-Lothringen. Das Verhältnis von Alkohol zu Glycerin schwankte von 100:13,2 bis 100:7,3. Nach Abzug der Gesamtsäure vom Extrakt bleibt im Maximum 1,8626, im Minimum 0,9685, nach Abzug der fixen Säure 1,9826 und 1,0621. Das Verhältnis von Asche zu Extrakt schwankt von 1:8,38 bis 1:12,63; das der P_2O_5 zur Asche von 1:5,33 bis 1:9,81. *(Zeitschr. f. anal. Chem. 1887, p. 611.)*

Bakteriologisches.

Odo Bujwid hat eine zur Diagnose der Cholerabakterien geeignete Reaktion aufgefunden. Auf Zusatz von 5 bis 10 Proz. gewöhnlicher Salzsäure zu einer Bouillonkultur der Kommabacillen entsteht nach einigen Minuten, oft schon nach einigen Sekunden, eine schwache, rosaviolette Färbung, deren Intensität während einer halben Stunde rasch zunimmt. Die Färbung erinnert an die Peptonreaktion mit Kali und Kupfersulfat. Die Reaktion entsteht schon in Kulturen, welche 10 bis 12 Stunden alt und bei 37° kultiviert worden sind, und tritt deutlicher hervor, wenn die Flüssigkeit noch warm ist. Stärkeres Erhitzen verändert die Nüance. Enthält die Kultur viele andere Bakterien, so tritt die Reaktion nicht ein. Die den Cholerabacillen morphologisch ähnlichen Miller'schen, Denecke'schen und Finkler-Prior'schen, sowie eine Anzahl anderer Bakterien geben keine solche Reaktion; doch geben die Finkler-Prior-schen Spirillen nach längerer Zeit eine ähnliche, aber weniger intensive und mehr bräunliche, aus Fäces stammende Bakterien bei starkem Erhitzen oder nach längerem Stehen eine gelbbraune Färbung. Mit Hilfe dieser Reaktion läfst sich die Diagnose bei verdächtigen Fäces rascher stellen, wie nach dem gewöhnlichen Plattenverfahren. Wenn nach 24 Stunden die Kolonieen zu kleinen, weifsen Pünktchen ausgewachsen sind, so bringt man ein solches in Bouillon und kultiviert während 12 Stunden. *(Zeitschr. f. Hygiene II, p. 52.)*

Edward K. Dunham hat, gleichzeitig mit Bujwid, dieselbe Reaktion entdeckt. Nach demselben läfst sich das Verfahren verbessern, wenn statt Salzsäure konzentrierte Schwefelsäure verwendet wird. Die Reaktion läfst sich damit schnell und intensiv hervorrufen, wenn man die konzentrierte Säure langsam an der Innenfläche des Reagensröhrchens herabfliefsen läfst, so dafs dieselbe als schwere Schicht zu Boden sinkt. Es zeigt sich dann eine intensiv rotgefärbte Zone, die im Vergleich mit der ursprünglichen Färbung der überstehenden Flüssigkeit jeden Zweifel ausschliefst. Es hat sich ferner für das Gelingen des Versuchs als unerläfslich erwiesen, dafs in der Nährlösung Pepton enthalten, und dafs dieselbe wenig gefärbt sei. Eine 1 Proz. Pepton und $^1/_2$ Proz. Kochsalz enthaltende Lösung eignet sich am besten für den Zweck. Gelatinekulturen geben nur dann die Reaktion, wenn die Gelatine durch die Bacillen vollkommen verflüssigt ist. Ein geringer Rest von unverflüssigter Gelatine bewirkt, dafs statt der roten eine braune Färbung eintritt. *(Zeitschr. f. Hygiene II, p. 337.)*

R. J. Petri macht eine neue Methode, Bakterien und Pilzsporen in der Luft nachzuweisen und zu züchten, bekannt. Die in der Luft schwebenden Mikroorganismen werden durch ein Sandfilter abfiltiert. Das mit den Keimen beladene Filter wird in zweckentsprechenden

Portionen auf flache Doppelschälchen verteilt und mit Gelatine vermischt. Die sich entwickelnden Kolonieen werden gezählt und man erfährt so den Gehalt der untersuchten Luftmenge an Mikroorganismen. Der für die Filter zu verwendende Sand soll eine Korngröfse von 0,25 bis 0,5 mm haben und vorher ausgeglüht sein. Derselbe wird in Form von zwei durch kleine Drahtnetze gestützten Pfröpfchen, von je 3 cm Länge und 1,5 bis 1,8 cm Durchmesser in ein 8 bis 9 cm langes Glasrohr eingebracht. In der Mitte dieses Röhrchens stofsen die beiden Sandfilter aneinander. In die beiden Öffnungen des Filterröhrchens werden Watteverschlufspfröpfe möglichst fest eingedreht. Beim Versuche werden die Wattepfröpfe entfernt und das eine Ende des Filterrohres durch ein Bleirohr mit einer hinreichend kräftigen Saugvorrichtung verbunden. Die Öffnung des Filters, in welche die Luft eintreten soll, wird nach oben gerichtet. Als Saugkraft werden entweder Wasserstrahlpumpen oder Luftpumpen verwendet. Dieselben sind entweder geaicht, oder es geschieht das Messen der Luftmenge durch eine Gasuhr. Das Ansaugen soll nicht schneller vorgenommen werden, als die Entnahme von 10 l in 1 bis 2 Minuten erfordert. Die Geschwindigkeit des Luftstromes im Sandfilter soll 0,7 m in der Sekunde nicht übersteigen. Die Aussaat der keimbeladenen Sandfilter geschieht womöglich alsbald. Ein Aufschub selbst bis auf 7 Wochen später scheint jedoch der Keimfähigkeit der eingesammelten Mikrobien keinen wesentlichen Abbruch zu thun. Der Sand wird in flache, ungefähr 9 cm weite Doppelschalen ausgesät. Je nach der Anzahl der zu erwartenden Keime wird der zuerst von der Luft durchstrichene Sandpfropf — derselbe enthält alle Mikrobien aus dem entnommenen Luftvolum — in eine passende Anzahl Schälchen verteilt, und in diesen mit flüssiger Gelatine übergossen. Durch seitliches Schütteln wird der Sand in der Gelatine möglichst gleichmäfsig verteilt. Das vom Luftstrom an zweiter Stelle passierte Sandfilter mufs keimfrei bleiben. Es dient als Kontrolle für die Suffizienz des ersten Filters. Das zweite Filter kann daher in ein oder zwei Portionen ausgesät werden. Es ist durchaus empfehlenswert, gleichzeitig in unmittelbarer Nähe der Entnahmestelle auch einen Luftplattenversuch anzustellen. Für die Vergleichung mufs die Zeit der Aussetzung, sowie die Gröfse der auffangenden, horizontalen Fläche gemessen werden. *(Zeitschr. f. Hygiene III, p. 1—143.)*

Eine der vorstehend beschriebenen Petri'schen ähnliche Methode der bakteriologischen Luftuntersuchung hat Percy F. Frankland ausgearbeitet. Auch diese besteht wesentlich in der Aspiration eines bestimmten Volumens Luft durch eine kleine Glasröhre, die mit zwei sterilen Filterpfröpfen versehen ist; die letzteren bestehen entweder aus Glaswolle allein, oder aus Glaswolle und feinem Glaspulver, oder aus Glaswolle mit Zucker überzogen, oder verzuckerter Glaswolle und Zuckerpulver. Diese Filterpfröpfe werden so in den Röhrchen angebracht, dafs der erste, durch welchen die Luft zu streichen hat, durchlässiger ist als der zweite, welcher nur zur Kontrolle des ersten Filters dienen soll. Um dieses zu bewerkstelligen, wird das erste Filterpfröpfchen gewöhnlich nur aus Glaswolle konstruiert, während die Dichtigkeit des zweiten Filters durch eine dünne Schicht Glas- oder Zuckerpulver vergröfsert wird. Nachdem das bestimmte Volumen Luft mittelst einer geaichten Handluftpumpe durchgesaugt worden ist, werden die zwei Filterpfröpfe, jeder für sich, in einen Kolben gebracht, der mit einem passenden Quantum steriler, bei 30° verflüssigter Nährgelatine versehen ist. Der Filterpfropf wird dann mit der flüssigen Gelatine tüchtig umgeschüttelt, bis er vollständig auseinander gegangen ist, was sich sehr leicht bewerkstelligen läfst, auch ohne dafs Schaum und Luftblasen sich bilden. Als-

dann wird das Gemisch aus dem zertrümmerten Filterpfropf und der Gelatine als dünner und gleichmäfsiger Belag über der inneren Wand des Kolbens mittelst Umdrehung in einem kalten Wasserstrom zum Erstarren gebracht. Die inwendig belegten Kolben werden bei einer Temperatur von 22° C. aufbewahrt, und die Kolonieen, die aus den in den Pfröpfen enthaltenen Keimen sich entwickeln, können dann leicht gezählt und untersucht werden. *(Zeitschrift f. Hygiene III, p. 287—293.)*

Utpadel fand in der Zwischendeckenfüllung des alten Militärlazaretts zu Augsburg, in welchem während einer Reihe von Jahren Hausinfektionen von Typhus, Wundinfektionskrankheiten etc. vorgekommen waren, einen pathogenen Bacillus, welcher nach Gessner's Untersuchungen ein ziemlich konstanter Bewohner des menschlichen Dünndarms ist. Die Krankheitserscheinungen und das pathologisch-anatomische Bild, welches diese aus den Bodenproben gezüchteten Bacillen bei Thieren hervorrufen, sind sehr ähnlich den durch die Bacillen des malignen Ödems verursachten. Durch die Kultur auf Gelatine läfst sich jedoch die Differenzierung beider Spaltpilzformen leicht durchführen. *(Archiv für Hygiene VI, 359—372.)*

Globig veröffentlichte eine Abhandlung über Bakterienwachstum bei 50—70°. Während im allgemeinen die Temperatur 50° als Grenze gilt, über welche hinaus ein Wachstum von Bakterien nicht mehr stattfindet, eine Thatsache, auf welcher das Verfahren der diskontinuierlichen Sterilisation beruht, so macht man doch bei der Sterilisation von Blutserum nicht selten die Beobachtung, dafs einzelne der auf 56—58° erhitzten Röhrchen mit dem flüssigen Serum sich trüben oder sonstige Anzeigen der Entwickelung von Mikroben darbieten. Es müssen also Mikroorganismen existieren, welche die mehrstündige Erwärmung auf 60° sogar mehrere Male überstehen und trotzdem Gelegenheit zu reichlichem Wachstum finden. Diese Thatsache erklärt sich nach einem von Gl. beschriebenen einfachen Versuch von Koch dadurch, dafs diese sonst vernichtend wirkende Temperatur hier ungewöhnlicherweise keinen tötenden, sondern sogar die Entwickelung begünstigenden Einflufs ausübt. Während nun schon seit längerer Zeit einzelne derartiger Bakterien, gewissermafsen als Kuriositäten, bekannt sind, so ist es gewifs nicht ohne Interesse, dafs Gl. eine ganze Flora derartiger Keime in den oberen Bodenschichten in weitester Verbreitung nachgewiesen hat. Aus Gartenerde wurden 30 Bakterienarten gezüchtet, welche allesamt auf Kartoffeln bei 58° wuchsen und sowohl durch ihr makroskopisches Verhalten, wie durch ihre mikroskopischen Formen von einander sich wesentlich unterscheiden. Krankheitserregende Wirkungen sind bei Impfungen auf Mäuse und Meerschweinchen von keiner dieser Bakterienarten beobachtet worden. Bemerkenswert ist, dafs niemals Kokken gefunden wurden. Für die Trennung dieser verschiedenen Formen wurden, nachdem sich Agar-Agar als nicht geeignet erwiesen hatte, Kartoffeln verwendet. Zur Aussaat des keimhaltigen Materials und zur Gewinnung von Reinkulturen dienten sterilisierte Kartoffelscheiben, welche in Doppelschalen von 5 bis 7 cm Durchmesser lagen; zur Weiterzüchtung der gewonnenen Arten dagegen kam die Kartoffel in einer anderen Form zur Verwendung, die sich auch für Kulturen anderer Mikroorganismen bei Zimmer- oder Bluttemperatur als vorteilhaft erwiesen hat. Mittelst eines Korkbohrers werden aus Kartoffeln, die in gewöhnlicher Weise von Sand u. s. w. gereinigt, 2 bis 2½ Stunden in 1‰ Sublimatlösung gehalten und dann gar gekocht sind, cylindrische Stücke herausgestochen, welche der Länge nach diagonal durchschnitten werden. Diese keilförmigen Stücke werden mit dem dickeren Ende voran in passende, sterilisierte Proberöhren gebracht, welche sodann mit Wattepropf ver-

schlossen und nochmals im strömenden Dampf sterilisiert werden. Man hat so die Kartoffel in ähnlicher Form wie schräg erstarrte Gelatine oder Agar-Agar in Probierröhrchen, womit die Gefahr von Verunreinigung durch aus der Luft herabfallende Keime sehr verringert ist. Derartige Probierröhrchen mit schrägen Kartoffelschnitten eignen sich auch ganz besonders für solche Kulturen, welche allein auf Kartoffeln charakteristisch wachsen, wie die Bacillen des Typhus und des Rotzes. *(Zeitschr. f. Hygiene, III, p. 294—321.)*

In einer zweiten Abhandlung beschreibt derselbe Autor einen Kartoffelbacillus mit ungewöhnlich widerstandsfähigen Sporen. Derselbe kennzeichnet sich durch niedrige, feine und dichtgedrängte Falten, durch eine rötlichgelbe, oft rosenrote Farbe, welche er der Kartoffeloberfläche, soweit sein Wachstum reicht, erteilt, und durch einen eigentümlichen, an gekochten Schinken erinnernden Geruch; er zeichnet sich ferner aus durch eine überaus schnelle und reichliche Sporenbildung. Das Wachstum des Bacillus geht bei 45° am reichlichsten vor sich, bei 50° hört es auf. Die Sporen werden durch 1‰ Sublimat erst nach 90 Minuten getötet, durch 5proz. Karbolsäure nach vierzehntägiger Einwirkung noch nicht. Strömender Wasserdampf von 100° vernichtet sie erst nach $5\frac{1}{2}$ bis 6 Stunden; sie überstehen einen Aufenthalt von $\frac{3}{4}$ Stunden Dauer in gespanntem Dampf von 109 bis 113°, werden aber durch Dampf von 113 bis 116° in 25 Minuten, von 122 bis 123° in 10 Minuten, von 130° augenblicklich zerstört. *(Zeitschr. f. Hygiene III, p. 322—332.)* *D.*

C. Bücherschau.

Abrifs der chemischen Technologie mit besonderer Rücksicht auf Statistik und Preisverhältnisse. Von Dr. Chr. Heinzerling, Dozent am Polytechnikum in Zürich. Kassel und Berlin 1888. Verlag von Theodor Fischer.

Von Heinzerling's trefflicher, im Archiv schon mehrfach besprochener Technologie liegt nunmehr die zehnte und letzte Lieferung vor. Dieselbe behandelt Nickel, Kobalt, Kupfer, Blei, Quecksilber, Wismut, Zinn, Arsen, Antimon, Silber, Gold, Platin und verschiedene Metalllegierungen. Sie bringt aufserdem eine Reihe von Tabellen über die Erzproduktion der ganzen Erde, eine Statistik über die Gasanstalten und die Gasproduktion Deutschlands, sowie eine sehr ausführliche Statistik über die Ausfuhr von ca. 90 Artikeln. Aus letzterer Aufstellung, welche sich über die Jahre 1883 bis 1886 einschliefslich erstreckt, ergibt sich das erfreuliche Resultat, dafs im Jahre 1886 gegenüber der Krise von 1885 eine entschiedene Besserung des Ausfuhrgeschäftes eingetreten ist, an welcher fast alle Artikel teilnahmen. — Ein ausführliches Register erleichtert die Benutzung der Technologie Heinzerling's, die in technischen Kreisen zweifelsohne eine freundliche Aufnahme finden wird.

Geseke. *Dr. Carl Jehn.*

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstrasse 32.

1888. Mai.[1]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XV. Jahrgang, Bd. 226, Hft. 9. (3. Reihe, Bd. 26, Hft. 9.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin.

Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

Inhalt:

A. Originalmitteilungen.

	Seite
Arbeiten der Pharmakopöe-Kommission des Deutschen Apothekervereins	377
Dr. Y. Shimoyama, Beiträge zur chemischen Kenntnis der Bukublätter	403

B. Monatsbericht.

	Seite
M. C. Traub, Zur Prüfung des Chloroforms	417
Hager, Klebkraft der Bleipflaster	418
J. Seidel, Elixir e Succo Liquiritiae	418
A. Kremel, Bestimmung des Emetins	419
E. Dieterich, Prüfung der narkotischen Extrakte auf ihren Alkaloidgehalt	419
E. Dieterich, Extractum Glandium maltosaccharatum	419
E. Dieterich, Liquor Ferri oxychlorati	419
G. Vulpius, Zur Bereitung von chirurg. Mentholstiften	419
B. Fischer, Zur Prüfung des Methylenchlorids	420
E. Dieterich, Oleum Hyoscyami	420
B. Fischer, Notizen zu Saccharin	421
E. Dieterich, Quecksilber-Albuminat	422
Krönlein, Konzentr. Sublimatlösungen	422
J. Lister und Dr. O. Hesse, Morphiumreaktion	423
Verbindung von Cocaïn mit Saccharin	423
Dr. W. Murrell, Teersyrup	424

C. Bücherschau.

	Seite
Le Stazioni Sperimentali Agrarie Italiane	424

Ausgegeben den 15. Mai.

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 ℳ.

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstrafse No. 3/4, einzusenden.

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3300 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Trefusia, [*]

natürliches Eisenalbuminat,

gegen Schwächezustände, Anämie, Chlorose etc., von italien. Ärzten mit grofsem Erfolge angewendetes diätetisches Eisenpräparat, enthält die aktiven Bestandteile des arteriellen Blutes in unveränderter Form.

Dargestellt vom Apotheker **Cav. Luigi d'Emilio** in Neapel.

Generalvertrieb für Deutschland:

J. D. Riedel,

chemische Fabrik, BERLIN N., Gerichtsstr. 12/13.

SPIRITUS steuerfrei, 96/97 Proz.,

denaturierter Spiritus und Weinessig billigst.

Fabrik errichtet 1833.

Georg Scherer & Co.

in Langen

(Hessen, Main-Neckar-Bahn).

Fabrik errichtet 1833.

Aufträge gefälligst an uns direkt oder durch Herrn

[*] **G. W. Frischen Nachfl.,** Frankfurt a. M.

ARCHIV DER PHARMACIE.

26. Band, 9. Heft.

A. Originalmitteilungen.

Arbeiten der Pharmakopöe-Kommission des Deutschen Apothekervereins.

Ammonium bromatum.

Ammoniumbromid.

Weifses, krystallinisches Pulver, in Wasser leicht, in Weingeist schwer löslich, beim Erhitzen flüchtig. Die wässerige Lösung färbt nach Zusatz von wenig Chlorwasser und Chloroform letzteres rotgelb und entwickelt beim Erhitzen mit Natronlauge Ammoniak.

Eine kleine Menge des gepulverten Salzes auf Porzellan ausgebreitet, darf nach Zusatz von wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure sich nicht sofort gelb färben.

Die wässerige Lösung (1 = 10) werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert. 5 ccm derselben, mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, dürfen zugesetztes Chloroform nach dem Umschütteln nicht violett färben.

0,1 g des Salzes, in 10 ccm Wasser gelöst und mit 4 ccm der Ammoniumcarbonatlösung gemischt, sodann auf Zusatz von 12 ccm Zehntelnormal-Silberlösung kurze Zeit auf 50 bis 60 Grad erwärmt, gebe nach dem Erkalten ein Filtrat, welches beim Ansäuern mit Salpetersäure nur schwach opalisierend getrübt werden darf.

Ph. G. II verlangt von dem Ammoniumbromide völlige Neutralität. Da nun das anfangs ganz neutrale Salz bei der Aufbewahrung stets allmählich schwach saure Reaktion annimmt, läfst sich die Forderung der Neutralität nicht aufrecht erhalten, und der betreffende Satz wurde aus obigem Texte weggelassen.

Dagegen wurde völlige Indifferenz der Salzlösung gegen Schwefelwasserstoff gefordert, vornehmlich aus dem Grunde, dafs alle Alkalisalze auf eine Verunreinigung mit Schwermetallen durch genanntes Reagens zu untersuchen seien. So fordert es die pharmaceutische Ordnung.

Die Prüfungsmethode der Ph. G. II auf einen Chlorgehalt im Ammoniumbromid, welche sich auf den zur Ausfällung erforderlichen Verbrauch von Silbernitrat gründet, wurde durch einen direkten Nachweis des Chlors ersetzt. Abgesehen davon, dafs jene Methode eine indirekte ist, mithin alle die Schattenseiten solcher besitzt, beruht der Hauptnachteil derselben darin, dafs sie die Gegenwart des Chlors in keiner Weise zur Wahrnehmung bringt, nicht einmal durch eine Reaktion des Chlors verrät, sondern ausschliefslich durch Zahlenverhältnisse auf dasselbe schliefsen läfst. Welchen Täuschungen und Unsicherheiten hierbei Thür und Thor geöffnet ist, leuchtet bei kurzem Nachdenken ein. Es ist zwar gestattet, die Menge des Chlors neben Brom resp. Jod durch den zur Fällung dienenden Silberverbrauch zu bestimmen, aber zuvor mufs auf qualitativ-analytischem Wege immerhin festgestellt sein, dafs Chlor zugegen ist. Die ganze Mafsanalyse beruht ja auf ähnlichen Operationen, aber dafür ist sie auch eine quantitative, durchaus keine qualitative Analyse. Es ist ein Vergehen gegen die Logik, durch Bestimmung des Quantums eine Quale festzusetzen. Beim Natrium bromatum liegt der Umstand vor, dafs eine Mischung aus 73,43 Proz. Bromkalium und 26,57 Proz. Chlornatrium genau der gleichen Menge Silberlösung zur Ausfällung bedarf, als wie reines Bromnatrium, daher eine solche Mischung in beliebiger Menge dem letzteren Salze beigemischt sein kann, ohne dafs dies bei der Titrierung eine Änderung bewirkt. Wenn nun auch für das Bromammonium die Sache nicht so frappant liegt, wie für das Bromnatrium, so empfiehlt sich aber eine für sämtliche Brommetalle übereinstimmende Methode des Chlornachweises, zumal da dieser Nachweis in so einfacher und sicherer Weise geführt werden kann, wie nach der im Texte angegebenen Methode. Dieselbe erlaubt einen Nachweis bis zu 1 Proz. Chlorammonium. Chlorsilber löst sich nämlich in der Ammoniumcarbonatlösung des Reagentienverzeichnisses (aus 1 Teil Ammoniumcarbonat, 1 Teil Ätzammoniak und 3 Teilen Wasser) bei kurzer Erwärmung in solcher Menge auf, dafs das Filtrat beim Übersättigen mit Salpetersäure stark getrübt wird, so dafs die Stärke der Trübung zugleich das Mafs für die vorhandene Chlormenge abgibt. Bromsilber ist aber selbt in erwärmter Ammoniumcarbonatlösung so wenig löslich, dafs in dem nach dem Erkalten abgeschiedenen Filtrate durch Salpetersäure nur eine höchst unbedeutende Opalescenz hervorgerufen wird, die selbst nach Stunden sich nicht verstärkt, noch einen Bodensatz gibt. Bei einem Gehalte von 1 Proz. Chlorammonium entsteht im Filtrate beim Ansäuern eine starke, allmählich in Undurchsichtigkeit übergehende Opalescenz; bei 2 bis 3 Proz. Chlorammonium erfolgt eine undurchsichtige Trübung. Da nun Ph. G. II gemäfs ihrer Methode einen Gehalt bis 2 Proz. Chlorammonium gestattet, so fällt eine g e r i n g e

Opalescenz bei obiger Methode unbedingt in das Gebiet des Erlaubten; eine starke, bald in Undurchsichtigkeit übergehende Opalescenz würde die Grenze bilden; eine sofort undurchsichtige Trübung würde dieselbe überschreiten. — Die Ausführung der Prüfung ist eine leichte. Man löst 0,1 g Bromammonium in einem graduierten Reagiercylinder in 10 ccm Wasser, gibt 4 ccm der als Reagens dienenden Ammoniumcarbonatlösung und darauf 12 ccm Zehntelnormalsilberlösung, als die zur Ausfällung des Salzes vollauf genügende Menge, unter Umschütteln hinzu. Alsdann stellt man die Mischung kurze Zeit in heifses Wasser (von 50 bis 60°), wobei sie sich unter käsiger Abscheidung des Silberniederschlags klärt. Nachdem man sie darauf bis zum vollständigen Erkalten in kaltes Wasser eingesetzt, gibt man sie auf ein Filter und übersättigt das klare Filtrat mit Salpetersäure. Die entstehende Opalescenz beurteilt man in einem 2 bis 3 cm weiten Glasrohre, dasselbe der Quere nach zuerst gegen einen dunklen Hintergrund betrachtend; darauf führt man es in schräger Lage über eine bedruckte Buchseite, um den Grad der Durchsichtigkeit abzuschätzen.

Ammonium carbonicum.

Ammoniumcarbonat.

Farblose, dichte, harte, durchscheinende, faserig-krystallinische Massen von stark ammoniakalischem Geruche, mit Säuren aufbrausend, an der Luft verwitternd und häufig an der Oberfläche mit einem weifsen Pulver bedeckt. Es ist in der Wärme flüchtig und in 4 Teilen Wasser langsam, aber vollständig löslich.

Die wässerige, mit Essigsäure übersättigte Lösung (1 = 20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Baryumnitrat, noch durch Ammoniumoxalat verändert werden, noch darf sie, mit wenig Chlorwasser versetzt, zugesetztes Chloroform nach dem Umschütteln violett färben.

Die wässerige Lösung (1 = 20), mit Silbernitrat im Überschusse versetzt, darf nach dem Übersättigen mit Salpetersäure weder gebräunt, noch innerhalb 2 Minuten mehr als opalisierend getrübt werden.

1 g des Salzes, mit Salpetersäure übersättigt und im Wasserbade zur Trockne verdampft, mufs einen farblosen, bei höherer Temperatur flüchtigen Rückstand geben.

Da mitunter ein rötliches Ammoniumcarbonat im Handel vorkommt, empfiehlt sich der Zusatz: „farblos“ zur Beschreibung des Salzes.

Ammonium chloratum.

Ammoniumchlorid.

Weifse, harte, faserig-krystallinische Kuchen, oder weifses, farb- und geruchloses, luftbeständiges Krystallpulver, in der Wärme flüchtig, in 3 Teilen kalten und dem gleichen Teile siedenden Wassers löslich, in Weingeist fast unlöslich. Die wässerige Lösung gibt mit Silbernitrat einen weifsen, käsigen, in Ammoniak löslichen Niederschlag und entwickelt, mit Natronlauge erwärmt, Ammoniak.

Die wässerige Lösung (1 = 20) *sei neutral* und darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Baryumnitrat, *Ammoniumoxalat* oder verdünnte Schwefelsäure verändert, noch mit Salzsäure angesäuert auf Zusatz von Eisenchlorid gerötet werden. Mit Schwefelammonium darf sie *weder* eine dunkelgrüne Färbung, noch einen schwarzen Niederschlag geben.

1 g des Salzes, mit wenig Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, mufs einen weifsen, bei höherer Temperatur flüchtigen Rückstand geben.

In vorstehendem Texte sind die Ansprüche an die Reinheit des Salmiaks etwas erhöht, in Berücksichtigung der Güte, in der das Salz im Handel vorkommt. Neutrales Verhalten der wässerigen Lösung und völlige Abwesenheit des Eisens kann verlangt werden, während Ph. G. II die Reaktion der Salzlösung nicht erwähnt und Spuren von Eisen (bis 0,03 Proz. Fe) duldet, insofern Schwefelammonium in der Salmiaklösung eine dunkelgrüne Färbung hervorrufen darf.

Nachdem ein Fall von Verunreinigung des Salmiaks durch Kalk wahrgenommen worden, empfiehlt sich die Prüfung desselben mit Ammoniumoxalat.

Ammonium chloratum ferratum.

Eisensalmiak.

Zweiunddreifsig Teile *gepulverten* Ammoniumchlorids . . 32

werden in einer Porzellanschale mit

Neun Teilen Eisenchloridlösung 9

gemischt und unter fortwährendem Umrühren im Dampfbade zur Trockne verdampft.

Rotgelbes, an der Luft feucht werdendes, in Wasser leicht lösliches Pulver, ungefähr 2,5 Proz. Eisen enthaltend.

10 ccm einer wässerigen Lösung, welche 5,6 g des Salzes in 100 ccm enthält, werden nach Zusatz von 3 ccm Salzsäure kurze Zeit zum Sieden erhitzt und nahezu erkaltet mit 0,3 g Kaliumjodid versetzt, darauf eine Stunde in einem mit Glasstopfen verschlossenen Glase in gelinder Wärme bei Seite gestellt; dann müssen nach Zusatz von etwas Jodzinkstärkelösung 2,5 bis 2,7 ccm Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jods verbraucht werden.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Die Bestimmung, dafs der anzuwendende Salmiak gepulvert sei, bezweckt eine innigere Mischung, da das Salz zufolge der geringen Flüssigkeitsmenge nicht zum Schmelzen gelangt. Die früheren Vorschriften liefsen bekanntlich das Ammoniumchlorid vor dem Zusatze des Eisenliquors in der doppelten Menge Wassers lösen.

Da das Präparat auch zum Handelsobjekt geworden ist, empfiehlt sich eine Eisenbestimmung. Dieselbe wird auf jodometrischem Wege wie bei den übrigen Eisenoxydsalzen ausgeführt. Da aus 32 Teilen Chlorammonium und 9 Teilen der 10 proz. Eisenchloridlösung 34,6 Teile Eisensalmiak gewonnen werden, beträgt der Gehalt desselben an metallischem Eisen $^{9}/_{346} = 2{,}6$ pCt. (Mithin ist das Eisenchlorid als wasserfreies Salz im Präparate, denn 9 Teile Eisenliquor enthalten 2,6 Teile Fe_2Cl_6, welche mit den 32 Teilen NH_4Cl 34,6 Teile Eisensalmiak bilden.) Da nun die Mischung niemals ganz gleichmäfsig sein möchte, empfiehlt sich die Anwendung einer gröfseren Menge des Salzes zur Lösung, sowie ein Spielraum von 0,1 unter und über der Mittelzahl 2,6 Proz. Der Verbrauch an Natriumthiosulfatlösung gibt direkt den Prozentgehalt an.

Cortex Cascarillae.

Cascarillrinde.

Von Croton Eluteria. Harte Röhren, welche gewöhnlich weniger als 1 dm Länge und 1 cm Durchmesser erreichen, oder rinnenförmige, 1 bis 2 mm dicke Stücke. Dieselben sind teilweise von hellgrauem Korke bedeckt, an den entblöfsten graugelblichen oder braunen Stellen längsstreifig und querrissig, die bräunliche Innenfläche gleichmäfsig feinkörnig, der kurze, unebene, ölglänzende Bruch in der inneren Hälfte sehr feinstrahlig. Der Geruch der Cascarillrinde ist deutlich aromatisch, der Geschmack stark aromatisch und bitter; Holzstücke sind vor dem Gebrauche zu beseitigen.

Die Copalchirinde von Croton niveus bildet viel stärkere, bis *3 dm* lange, 2 cm im Durchmesser und oft über 4 mm Dicke erreichende,

auf dem Bruche grobstrahlige Röhren oder auch Rinnen von etwas schärferem Geschmacke als die Cascarillrinde. Die Copalchirinde darf nicht gebraucht werden.

Cortex Chinae.

Chinarinde.

Zweig- und Stammrinden kultivierter Cinchonen, vorzugsweise solche der Cinchona succirubra, welche häufig in Röhren von ungefähr 6 dm Länge und 1 bis 4 cm Durchmesser bei einer Dicke von 2 bis 4 mm, sowie auch in Halbröhren von entsprechender Stärke vorkommen. Diese mürbe brechenden Rinden tragen einen dünnen, graubräunlichen Kork mit groben Längsrunzeln und kurzen Querrissen und besitzen eine braunrote, faserige Innenfläche. Unter dem Mikroskope zeigt die Chinarinde die für die Cinchonen bezeichnenden Bastfasern.

Wird 0,1 g der Rinde im Glasröhrchen geglüht, so bildet sich ein schön karminroter Teer.

Die Chinarinde gibt ein rotbraunes Pulver, welches mindestens 3,5 Proz. Alkaloide enthalten mufs. Man schüttele 20 g desselben wiederholt kräftig durch mit 10 g Ammoniak, 20 g Weingeist, 170 g Äther und giefse nach einem Tage *100 g* klar ab. Nach Zusatz von 3 ccm Normalsalzsäure *und 27 ccm Wasser* entferne man den Äther *und Weingeist* durch Destillation und füge nötigenfalls noch so viel Normalsalzsäure zu, als erforderlich ist, um die Lösung anzusäuern. Hierauf wird dieselbe filtriert und in der Kälte mit 3,5 ccm Normalkalilösung oder *so viel derselben* unter Umrühren vermischt, *bis ein mit Phenolphtaleïnlösung getränktes Papier beim Eintauchen gerötet wird.* Der auf einem Filter gesammelte Niederschlag wird nach und nach mit wenig Wasser ausgewaschen, bis die abfliefsenden Tropfen *das Phenolphtaleïnpapier nicht mehr röten.* Nach dem Abtropfen presse man die Alkaloide gelinde zwischen Fliefspapier, trockne sie dann an der Luft hinlänglich, um sie auf ein Glasschälchen bringen zu können, in welchem man sie über Schwefelsäure und schliefslich im Wasserbade vollkommen austrocknet. Das Gewicht der in dieser Weise erhaltenen Alkaloide darf nicht weniger als *0,35 g* betragen.

Die gewonnenen Alkaloide, fein zerrieben mit 15 ccm Äther portionenweise übergossen, dürfen nicht mehr als die Hälfte ungelöst zurücklassen. Wird

die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, müssen einige Tropfen der Säure mit mehreren Kubikcentimetern Wasser eine bläulich-schillernde Flüssigkeit geben, die auf Zusatz von Chlorwasser und überschüssigem Ammoniak eine schön grüne Färbung annimmt.

Die Veränderungen, welche im Vorstehenden die Prüfungsmethode der Chinarinde erlitten hat, betreffen weniger das Wesen derselben, als die zur Ausführung nötigen Manipulationen. Zunächst werden nur 100 g statt 120 g des Auszuges in Arbeit genommen, so dafs das Gewicht der gewonnenen Alkaloide, weil in 10 g der Rinde enthalten, durch Multiplikationen mit 10 direkt den Prozentgehalt ergibt. — Bei Zusatz der 3 ccm Normalsalzsäure empfiehlt sich ein solcher von etwas Wasser, damit dem rückständigen Alkaloidsalz die zur Lösung nötige Flüssigkeit nicht fehle. Auch ist die Entfernung des Äthers durch Verdunstung unzureichend, da hierdurch der vorhandene Weingeist nicht entfernt wird. Eine Erhitzung der Flüssigkeit zur Verjagung des letzteren macht sich unbedingt erforderlich, damit die Fällung des Alkaloids in einer völlig weingeistfreien Mischung geschehe. Die Destillation mufs im Wasserbade vorgenommen und so lange fortgesetzt werden, bis nichts mehr übergeht. — Die Menge des zur Fällung nötigen Ätzkalis bestimmt sich leicht bei Anwendung von Papierstreifen, die mit der alkoholischen Phenolphtaleïnlösung angefeuchtet sind. Wenn ein solcher beim Eintauchen in die wohl umgerührte Mischung rot gefärbt wird, ist Kali im Überschufs vorhanden und die Fällung vollendet. In derselben Weise findet man, wann das Auswaschen des Niederschlags zu beenden ist. Phenolphtaleïn zeigt ätzende Alkalien mit grofser Schärfe durch Rötung an; freie Alkaloide, wenn sie auch Lackmus bläuen, wirken dagegen nicht auf Phenolphtaleïn.

Die Prüfung der Chinarinde ist jedoch nicht auf den Prozentgehalt an Gesamtalkaloiden zu beschränken, vielmehr dahin auszudehnen, dafs die in Äther leicht löslichen China-Alkaloide — Chinin und Chinidin — mindestens die Hälfte der Gesamtalkaloide betrage. Hierzu übergiefst man das gewonnene Alkaloidgemenge im fein zerriebenen Zustande auf einem tarierten Uhrglase oder gewogenen Filterchen zu mehreren Malen mit kleinen Quantitäten Äther, bis 15 ccm desselben verbraucht sind. Chinin und auch Chinidin lösen sich mit grofser Leichtigkeit in den ersten Ätherpartien auf. Den Nachweis dieser Alkaloide im ätherischen Filtrate führt man durch Ausschütteln desselben mit etwa 3 ccm verdünnter Schwefelsäure, Abtrennung der ätherischen Schicht und Zumischung einiger Tropfen der sauren Flüssigkeit zu 4 bis 5 ccm Wasser. Gerade in dieser grofsen Verdünnung tritt die bläuliche Fluorescenz des Chininbisulfats am deutlichsten auf. Die daran angeknüpfte Thalleiochininreaktion vervollständigt den Nachweis des Chinins resp. Chinidins. — Selbstverständlich ist die Alkaloidmenge nach der Behandlung mit Äther nochmals bei 100° zu trocknen, bevor man durch

Wägung den ungelöst gebliebenen Teil bestimmt. Eine derartige Begrenzung des letzteren empfiehlt sich, um chininarme, wenngleich cinchoninreiche Rinden vom pharmaceutischen Gebrauche fernzuhalten.

Cortex Cinnamomi.

Chinesischer Zimt.

Die Rinde der Zweige oder jüngerer Stämme von Cinnamomum *Cassia. 3 dm* lange Röhren oder Halbröhren von 0,5 bis über 3 cm Durchmesser und 1 bis 3 mm Dicke, innen braun, von bräunlichgrauem, wenig rissigem Korke bedeckt oder beinahe ganz vom Korke befreit, durchschnittlich nur ungefähr 1 mm dick und alsdann von hellbrauner, längsaderiger Oberfläche. Der Zimt mufs das ihm eigene Aroma in hohem Grade ohne schleimigen Beigeschmack darbieten.

Über die Stammpflanze des Zimts vergl. Archiv der Pharmacie 1882, p. 835.

Cortex Condurango.

Condurangorinde.

Die *mutmafslich* von Gonolobus Cundurango gelieferte Rinde, welche ungefähr 1 dm lange und 1 bis 7 mm dicke, verbogene Röhren oder rinnenförmige Stücke darstellt. Ihre bräunliche oder braungraue Oberfläche ist längsrunzelig und höckerig, die Innenfläche hellgrau, derb längsstreifig. Der Querschnitt zeigt unter dem dünnen braunen Korke ein gleichmäfsiges, weifsliches, schlängelig-strahliges Gewebe mit grofsen, braunen Steinzellen und reichlichen Mengen Stärkemehl. Die Rinde ist leicht schneidbar; aus ihrem körnigen Bruche ragen vereinzelte Fasern hervor. *Der Geruch der Rinde ist eigentümlich, schwach aromatisch,* der Geschmack bitterlich, schwach kratzend.

Der kalt bereitete, klare wässerige Auszug (1 = 5) der Rinde trübt sich stark beim Erhitzen, beim Erkalten wieder klar werdend.

Da die Abstammung der Condurangorinde von Gonolobus Cundurango *Triana* noch gar nicht genügend feststeht, wurde das Wort „mutmafslich“ im Texte eingeschoben.

Hinzugefügt wurde die Erwähnung des schwach aromatischen Geruches der Rinde, welche zumal bei der wässerigen Abkochung derselben sich auffällig macht. Besonders wichtig erscheint aber die starke Trübung eines kalt bereiteten und klar filtrierten wässerigen Auszuges beim Erhitzen, eine Eigenschaft, welche dem in der Rinde enthaltenen eigentümlichen

Glykoside zukommt und daher für die Condurango höchst bezeichnend ist. Insofern man in diesem, dem Vincetoxicin ähnlichen Glykoside den wirksamen Bestandteil der Rinde vermuten mufs, wird man bei rationellem Verfahren die Abkochung derselben nicht heifs, sondern erst nach dem Erkalten abkolieren dürfen.

Cortex Frangulae.

Faulbaumrinde.

Von Rhamnus Frangula. Bis 3 dm lange und 1,5 mm dicke Röhren von mattbräunlicher bis grauer, mit zahlreichen *weifslichen* Lenticellen besprengter Oberfläche, innen *heller oder dunkler* braun, auf dem Bruche gelb und faserig. Die Rinde ist von schleimigem, etwas süfslichem und bitterlichem Geschmacke; in Kalkwasser gelegt, färbt sie sich auf der Innenseite schön rot. Der *gelbrötliche oder bräunliche* Aufgufs der Faulbaumrinde wird durch Eisenchlorid tiefbraun gefärbt.

Vorstehender Artikel hat in kleinen Zusätzen, Modifikationen und Weglassungen einige redaktionelle Veränderungen erlitten. Die so charakteristischen Lenticellen werden als weifsliche, die Innenfläche als heller oder dunkler braun, der Aufgufs der Rinde als gelbrötlich oder bräunlich bezeichnet, da gerade die älteren Rindenstücke einen entschieden rötlich gefärbten Auszug liefern. Da derselbe nach Zusatz von Eisenchlorid, wenn auch nicht sofort, jedoch stets nach einigen Stunden, sich trübt, wurden die Worte der Ph. G. II: „ohne Trübung" weggelassen.

Ferrum reductum.

Reduziertes Eisen.

Ein graues, glanzloses Pulver, welches vom Magnete angezogen wird und beim Erhitzen unter Verglimmen in schwarzes Eisenoxyduloxyd übergeht.

2 g des Präparates seien in einer erwärmten Mischung aus *15 g* Salzsäure und *30 g* Wasser vollständig oder fast vollständig löslich unter Entwickelung eines Gases, welches ein mit Silbernitratlösung (1 = 2) benetztes Papier sofort weder gelb noch braun färben darf. Der unlösliche Rückstand darf nicht mehr als 0,02 g betragen.

0,28 g werden mit 50 g Quecksilberchloridlösung (1 = 20) unter Ausschlufs der Luft während einer Stunde im Wasserbade digeriert, dann nach dem Erkalten mit Wasser zu 100 ccm ergänzt und nach dem

Mischen zum Absetzen hingestellt. *20 ccm* der klaren Flüssigkeit dürfen *nach Zusatz von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure* nicht weniger als *27 ccm* der Kaliumpermanganatlösung[1]) zur Oxydation verbrauchen, was *85 Proz.* metallischen Eisens entspricht.

Wie bei Ferrum pulveratum wird auch bei diesem Präparate die Auflösung in einer etwas verdünnteren Salzsäure auszuführen empfohlen, da die bei Anwendung eines Gemenges gleicher Teile Salzsäure und Wasser (nach Ph. G. II) gar heftig auftretende Gasentbindung die Prüfung des entweichenden Wasserstoffgases stört.

Eine Trennung der Untersuchung auf Schwefel und Arsen, wie sie von der Kommission beim gepulverten Eisen vorgeschlagen worden, ist beim reduzierten Eisen zwecklos, da letzteres auch vom Schwefel möglichst frei sein soll. Darum wurde die Prüfung des entwickelten Wasserstoffgases mit Silbernitrat in der Fassung der Ph. G. II beibehalten. Versuche mit einem aus Eisenpulver und Arsenmetall durch Erhitzen unter einer Decke von Kohle gewonnenen arsenhaltigen Eisen zeigten, dafs nur ein Teil des Arsens in den entweichenden Wasserstoff eingeht; der gröfsere Teil des Arseneisens wird jedoch von der Salzsäure nicht gelöst und gelangt nur bei Zusatz von Salpetersäure oder Kaliumchlorat zur Lösung, aus der das Arsen durch Schwefelwasserstoff als gelber Niederschlag ausgeschieden wird.

Auch der Prüfungsmodus der Ph. G. II auf den Gehalt an metallischem Eisen wurde bis auf redaktionelle Änderungen und mit einer kleinen Herabsetzung der Anforderung beibehalten. Er empfiehlt sich durch Einfachheit in der Ausführung und Sicherheit des Resultates. Die Zugabe der verdünnten Schwefelsäure vor der Titrierung mit Kaliumpermanganat ist in der Ph. G. II sicherlich einfach übersehen worden; jedenfalls ist sie notwendig.

Zur Herabsetzung der Forderung des Gehaltes an metallischem Eisen — von 89,75 auf 85 Proz. — drängte nicht sowohl der Umstand, dafs eine Ware mit dem von Ph. G. II verlangten Minimalgehalte nur schwierig zu erhalten, als zumal die Thatsache, dafs eine allmähliche Abnahme des Gehaltes an metallischem Eisen infolge Oxydation bei der Aufbewahrung des Präparates sich kaum verhüten läfst. Die besseren Marken bewegen sich in den Grenzen: 85 bis 90 Proz. metallischen Eisens. — Die im Texte gewählten Gewichtsverhältnisse enthalten bei dem empirischen Titre der offizinellen Kaliumpermanganatlösung (1 g auf 1 l) zwar keinen Vorteil vor denen der Ph. G. II, sollen aber auf den Fall einer Änderung der Stärke dieser volumetrischen Lösung vorbereiten. Die so oft beklagte Unbeständigkeit der 1 promilligen Kaliumpermanganatlösung findet ihren Hauptgrund in dem Vorhandensein

---

[1]) *= 8,5 ccm einer Zehntelnormal-Kaliumpermanganatlösung, welche 3,16 g Kaliumpermanganat im Liter enthält.*

organischer Materien, die teils in dem angewendeten Wasser bereits vorhanden sind, teils bei schlechtem Verschlusse der Standflasche aus der Luft hinein gelangen. Aber immerhin erweist sich eine konzentriertere Kaliumpermanganatlösung bedeutend haltbarer als die verdünnte der Ph. G. II. Wendet man ein von organischen Stoffen freies Wasser an und bewahrt man die Lösung vor Licht geschützt in Gefäfsen mit luftdichtschliefsenden Glasstopfen, so ist der Ausspruch Dr. Mohr's sehr richtig, dafs die Chamäleonlösungen, mit reinem Wasser bereitet, aufserordentlich haltbar seien.[1]) Während Dr. Mohr eine Lösung verwandte, die im Liter 5,646 g Kaliumpermanganat enthielt und von welcher 10 ccm hinreichten, um die schwefelsaure Lösung von 0,1 g Eisen zu oxydieren, empfiehlt sich die Wahl einer Zehntelnormallösung, d. i. einer solchen, von der 1 ccm die schwefelsaure Lösung von 0,0056 g metallischem Eisen in Oxydsalz überführt. Eine derartige ins System passende Titreflüssigkeit wird durch Auflösung von 3,16 g Kaliumpermanganat zu 1 l gewonnen. Sie hat das erste Anrecht, die volumetrische Kaliumpermanganatlösung der Zukunft zu werden.

Befinden sich 0,28 g Eisen als Chlorür in 100 ccm gelöst, und werden hiervon 20 ccm zur Titrierung verwendet, so gelangen 0,056 g Eisen zur höheren Oxydation und verlangen hierzu genau 10 ccm der bezeichneten Zehntelnormal-Kaliumpermanganatlösung. Je ärmer das angewendete Ferrum reductum an metallischem Eisen ist, um so weniger wird von derselben beansprucht; man findet dann direkt den Prozentgehalt des Präparates, wenn man die Zahl der verbrauchten Kubikcentimeter dieser Kaliumpermanganatlösung mit 10 multipliziert.

Ferrum sesquichloratum.

Eisenchlorid.

1000 Teile Eisenchloridlösung werden im Wasserbade auf 483 Teile abgedampft und der Rückstand in einer bedeckten Schale an einen kühlen, trockenen Ort gestellt, bis er vollständig erstarrt ist.

Gelbe, krystallinische, trockene, aber an feuchter Luft bald zerfliefsende, in gelinder Wärme schmelzende Masse, welche in Wasser, Weingeist und *Ätherweingeist* löslich ist.

In gleichen Teilen Wasser gelöst, entspreche das Präparat den Anforderungen an die Reinheit des Liquor Ferri sesquichlorati.

Bei der Angabe der Lösungsmittel wurde das im Texte der Ph. G. II befindliche Wort „Äther" in „Ätherweingeist" umgewandelt, jedoch nicht,

---

[1]) Mohr's Lehrbuch der chem.-analyt. Titriermethode, V. Auflage, pag. 180.

als ob reines Eisenchlorid in Äther nicht löslich sei, sondern in Rücksicht des Umstandes, dafs ein Eisenchlorid, welches zufolge der Eindampfung etwas basischer geworden ist, sich in reinem Äther nicht mehr vollständig löst, vielmehr eine flüssige Schicht basischen Chlorids unten ausscheidet. Bei Zugabe einer kleinen Menge Salzsäure erfolgt dann Lösung. Ein solches etwas basischeres Eisenchlorid wird jedoch von Ätherweingeist vollständig aufgenommen.

Kalium bromatum.

Kaliumbromid.

Weifse, würfelförmige, glänzende, luftbeständige, in 2 Teilen Wasser oder 200 Teilen Weingeist lösliche Krystalle. Die wässerige Lösung, mit wenig Chlorwasser versetzt und mit Äther oder Chloroform geschüttelt, färbt letztere rotgelb; mit überschüssiger Weinsäure vermischt, gibt sie nach einigem Stehen einen weifsen, krystallinischen Niederschlag.

Am Öhre des Platindrahts mufs das Salz vom Beginne an die Flamme violett färben. Zerriebenes Kaliumbromid, auf weifsem Porzellan ausgebreitet und mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure befeuchtet, darf sich weder sofort noch *bei gelindem Erwärmen* gelb färben. Einige Bruchstücke desselben, auf befeuchtetes, rotes Lackmuspapier gelegt, dürfen die berührten Stellen nicht sogleich violettblau färben. Die Lösung von 1 g des Salzes in 10 ccm Wasser färbe, nach Zusatz von etwas Eisenchloridlösung, hinzugefügtes Chloroform nicht violett. 20 g der Lösung (1 = 20), mit 4 Tropfen Baryumnitrat vermischt, dürfen nicht getrübt werden. *Schwefelwasserstoffwasser verändere diese Salzlösung nicht.*

0,1 g des Salzes, in 10 ccm Wasser gelöst und mit 4 ccm der Ammoniumcarbonatlösung vermischt, sodann auf Zusatz von 10 ccm Zehntelnormal-Silberlösung kurze Zeit auf 50 bis 60 Grad erwärmt, gebe nach dem Erkalten ein Filtrat, welches beim Ansäuern mit Salpetersäure nur schwach opalisierend getrübt werden darf.

Die Prüfung des Bromkaliums wurde auf Kaliumchlorat und Schwermetalle ausgedehnt. Nachdem bereits vor 3 Jahren eine Beimischung von chlorsaurem Kalium im Bromkalium aufgefunden worden,[1]) gebot sich die Aufnahme einer dahin zielenden Untersuchung. Dieselbe läfst sich mit der auf Bromsäure verbinden, und zwar durch die Bestimmung, dafs das gepulverte Salz nach dem Anfeuchten mit verdünnter Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen sich nicht gelb färben darf. Bromsaures Kalium

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1885, p. 272.

gibt sich nämlich hierbei schon in gewöhnlicher Temperatur, chlorsaures Salz erst bei schwachem Anwärmen durch Gelbfärbung zu erkennen, und zwar schon in Bruchteilen eines Prozents. Beim Anstellen dieser Probe ist der Zusatz der verdünnten Schwefelsäure auf 1 Tropfen zu beschränken, wenn man eine kleine Messerspitze des Salzpulvers in Anwendung zieht; es soll nämlich ein Überschufs an Schwefelsäure vermieden werden, da durch denselben beim Erhitzen leicht eine Zersetzung der abgeschiedenen Bromwasserstoffsäure und Gelbfärbung durch Bildung freien Broms erfolgen kann.

Aus ähnlichen Gründen wie beim Bromnatrium und zahlreichen anderen Alkalisalzen empfiehlt sich die Aufnahme einer Prüfung auf Schwermetalle vermittelst Schwefelwasserstoffwasser.

Die Untersuchung auf Chloride erhielt eine mit dem bei Ammonium bromatum und Natrium bromatum vorgeschlagenen Verfahren übereinstimmende Fassung. Die bei jenen Salzen entwickelten Gründe sind auch beim Bromkalium mafsgebend, weshalb hier auf dieselben verwiesen werde.

Kalium carbonicum.

Kaliumcarbonat.

Weifses, in gleichviel Wasser klar lösliches, alkalisch reagierendes Pulver. Die wässerige Lösung *(1 = 50)*, mit Weinsäure übersättigt, läfst unter Aufbrausen einen weifsen, krystallinischen Niederschlag fallen.

Das Salz gebe am Öhre des Platindrahtes in der Flamme die charakteristische violette, keine andauernd gelbe Färbung.

Die wässerige Lösung (1 = 20) darf weder durch Schwefelammonium noch durch Ammoniumcarbonat verändert werden und mufs mit überschüssigem Silbernitrat einen weifsen Niederschlag geben, welcher beim gelinden Erwärmen nicht dunkel gefärbt werden darf; mit wenig Ferrosulfat und Eisenchloridlösung gemischt und gelinde erwärmt, darf sie sich nach Übersättigung mit Salzsäure nicht blau färben. 2 Volumen der mit verdünnter Schwefelsäure hergestellten Lösung des Salzes dürfen, nach Zusatz von 1 Volumen Schwefelsäure, mit 2 Volumen Ferrosulfatlösung überschichtet, keine braune Zone geben.

Die wässerige Lösung (1 = 20), mit Essigsäure übersättigt, darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser noch durch Baryumnitrat verändert und nach Zusatz von verdünnter Salpetersäure durch Silbernitrat nach 2 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt werden.

0,69 g des Salzes sollen zur Neutralisation nicht weniger als 9,5 ccm Normalsalzsäure erfordern, was einem Gehalte von mindestens 95 Teilen Kaliumcarbonat in 100 Teilen entspricht.

Vorstehendes Präparat hat nur einige redaktionelle Änderungen erfahren. Zunächst wurde die für die Identitätsreaktion anzuwendende Stärke der Salzlösung angegeben, und zwar auf 1 = 50 normiert, weil bei Anwendung von geringeren Wassermengen (z. B. 1 = 20) eine Ausscheidung auch bei kalziniertem Natriumcarbonat eintreten mufs und daher die Unterscheidung beider Alkalicarbonate verloren geht. (1 Teil kalzinierte Soda liefert etwa 4 Teile Natriumbitartrat, welche zur Lösung 32 Teile Wasser erfordern.)

Bei der Behandlung der Salzlösung mit überschüssigem Silbernitrat fordert Ph. G. II einen rein weifsen Niederschlag. Ein solcher wird auch von einem aus Kaliumbicarbonat dargestellten und daher meistens noch einige Prozente desselben enthaltenden Salze gewöhnlich gewonnen; aber reines Kaliumcarbonat gibt mit Sibernitrat einen ins Gelbliche stechenden weifsen Niederschlag. Es kann deshalb die Forderung eines rein weifsen Niederschlags nicht aufrechterhalten werden.

Die Prüfung des Kaliumcarbonats mit Schwefelammonium, wie auch mit Ammoniumcarbonat macht fürs Erste den Eindruck des Überflüssigen, da bekanntlich Schwefelammonium bei Thonerdesalzen dasselbe leistet als kohlensaures Ammoniak. Es ist aber zu beachten, dafs dies nur für solche Thonerdesalze gilt, in denen die Thonerde den basischen Anteil bildet, nicht aber für die Aluminate der Alkalien. Ausschliefslich letztere können als Verunreinigungen des Kaliumcarbonates auftreten und geben nicht mit Schwefelammonium, mit Sicherheit aber auf Zusatz von Ammoniumcarbonat Niederschläge von Thonerdehydrat.

Zum Schlusse des Artikels folgt die Bestimmung des Kaliumcarbonatgehaltes, welche mafsanalytisch ausgeführt wird und den Charakter einer Minimalbestimmung tragen mufs, da die fehlenden Prozente hauptsächlich nur aus Wasser (hygroskopischer Feuchtigkeit) bestehen können und daher auch ein 95 Proz. übersteigender Gehalt an Kaliumcarbonat häufig sich finden wird.

Kalium carbonicum crudum.

Pottasche.

Weifses trockenes, körniges, in der gleichen Menge Wasser fast völlig lösliches, alkalisch reagierendes Pulver. Die wässerige Lösung *(1 = 50)*, mit Weinsäure übersättigt, läfst unter Aufbrausen einen weifsen, krystallinischen Niederschlag fallen.

0,69 g des Salzes sollen zur Neutralisation nicht weniger als 9 ccm Normalsalzsäure erfordern, was einem Gehalte von mindestens 90 Teilen Kaliumcarbonat in 100 Teilen entspricht.

Für dieses Salz gilt dasselbe, was zum vorigen Präparat bemerkt wurde. In beiden Fällen wird die der Äquivalentzahl entsprechende Gewichtsmenge zur Titrierung benutzt, damit der Prozentgehalt des Salzes

an Kaliumcarbonat sofort aus der erforderlichen Anzahl der Kubikcentimeter der Normalsalzsäure ersehen werde. Man hat bei Anwendung von 0,69 g nur nötig, die Zahl der verbrauchten Kubikcentimeter mit 10 zu multiplizieren, um den Prozentgehalt zu finden. Dasselbe Verfahren ist bisher in allen ähnlichen Fällen innegehalten worden.

Die mehrfach gerügte Verwirrung in der Bezeichnung der Kaliumcarbonatsorten wurde durch den Zusatz crudum zu vorliegendem Salze hervorgerufen, welches man bisher Kali carbonicum depuratum benannte, während vom früheren Kali carbonicum crudum nur 65 Proz. Kaliumcarbonat verlangt wurden. Da aber nach dem Modus der Ph. G. II sämtliche zum veterinären oder äufserlichen Gebrauche benutzten Präparate von minderer Güte im Gegensatze zu den reinen Präparaten als rohe, cruda, bezeichnet werden, darf hier keine Abweichung stattfinden. Aufserdem kennzeichnet der beigesetzte deutsche Name die Sachlage richtiger.

Kalium chloricum.

Kaliumchlorat.

Farblose, glänzende, blätterige oder tafelförmige, luftbeständige Krystalle, in 16 Teilen kalten, in 3 Teilen siedenden Wassers und in 130 Teilen Weingeist löslich. Die wässerige Lösung, mit Salzsäure erwärmt, färbt sich grüngelb und entwickelt reichlich Chlor; mit überschüssiger Weinsäure gibt sie einen weifsen, krystallinischen Niederschlag.

Die wässerige Lösung (1 = 20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Ammoniumoxalat und Silbernitrat verändert werden. *1 g des Salzes, mit 5 ccm Natronlauge, etwas Zinkfeile und einigen Stückchen blanken Eisendrahtes in einer Probierröhre erwärmt, darf kein Ammoniak entwickeln und darüber gehaltenes feuchtes rotes Lackmuspapier oder Curcumapapier nicht verändern.*

Ph. G. II läfst das Kaliumchlorat in der Weise auf einen Gehalt an Salpeter prüfen, dafs das Salz in einem bedeckten Tiegel geglüht und der weifse Rückstand in Wasser gelöst werde; die gewonnene Lösung soll nicht alkalisch reagieren. Gegen dieses Verfahren wurde von vielen Seiten das Bedenken erhoben, dafs selbst das reinste Kaliumchlorat einen Glührückstand hinterlasse, welchem eine schwache alkalische Reaktion zukomme. Es scheint dies Folge eines geringen Verlustes an Chlor und eines dadurch bedingten schwachen Gehaltes an Kaliumoxyd zu sein. Empfindliches rotes Lackmuspapier wird in der That von einem Kaliumchlorat, welches durchaus den Charakter der chemischen Reinheit trägt, nach dem Glühen schwach gebläut.

An Stelle dieser Prüfungsmethode wurde das im Texte angegebene Verfahren empfohlen, welches den Vorzug besitzt, den Salpeter

durch eine für die salpetersauren Salze sehr charakteristische Reaktion, nämlich Überführung in Ammoniak durch Wasserstoffentwickelung in alkalischer Lösung, nachzuweisen. Diese Methode ist durchaus sicher, gibt zu keiner Täuschung Anlafs und besitzt hinreichende Empfindlichkeit. Wenngleich der Geruchsinn das entstehende Ammoniak mit voller Entschiedenheit erst wahrzunehmen vermag, sobald der Gehalt an Salpeter einige Prozente erreicht, tritt jedoch schon bei Bruchprozenten desselben deutliche Bläuung eines in die Probierröhre hineingehaltenen Streifens befeuchteten roten Lackmuspapieres ein, welche durch ihr späteres Verschwinden auf Ammoniak hinweist. Man nehme die Probe in einem nicht zu engen Reagiercylinder vor, damit das Lackmuspapier nicht die Wandung berühre. Auch kann man die Oeffnung der Röhre mit einem Stückchen feuchten Reagenzpapieres lose bedecken.

In letzterer Zeit sind auch einige andere Methoden zum Nachweise von Nitrat im Kaliumchlorat veröffentlicht worden. Der Vorschlag, das Salz zu glühen und die wässerige Lösung des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure und Jodzinkstärkelösung auf den Eintritt einer Bläuung zu prüfen, bietet zufolge des bösen Umstandes, dafs selbst beim reinsten Salze, zufolge Bildung niedrigerer Säuren des Chlors, leicht eine Bläuung der Stärkelösung eintritt, keinen Vorteil vor dem Verfahren der Ph. G. II. Dieselbe Ursache verhindert auch den Nachweis der Salpetersäure mittelst Aufschichtung von Ferrosulfatlösung über die mit Schwefelsäure vermischte Lösung des Glührückstandes. Es tritt nämlich eine Chlorentwickelung und intensive Gelbfärbung ein, sobald die Glühung nicht lange genug fortgesetzt wurde; andererseits würde aber ein länger fortgesetztes Glühen jegliche Spur der Salpetersäure vertreiben. — Einfacher lautet zwar folgender Vorschlag: Das zerriebene Salz mit etwas Wasser auszulaugen, die abgegossene Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und Zink zu versetzen und mit Jodzinkstärkelösung auf den Eintritt einer Bläuung zu prüfen. Aber abgesehen davon, dafs diese Probe in der Kälte vorgenommen werden mufs, da schon laue Wärme hinreicht, die Chlorsäure auf die aus der Jodzinkstärkelösung stammende Chlor- und Jodwasserstoffsäure wirken zu lassen und Bläuung hervorzurufen, — erfolgt selbst in der Kälte diese Reaktion nicht selten.

Alle diese Nachweise, welche Jodzinkstärkelösung benutzen, haben mehr oder minder leicht Täuschungen im Gefolge, welchen die im Texte vorgeschlagene Methode nicht unterworfen ist.

Natrium phosphoricum.

Natriumphosphat.

Farblose, durchscheinende, an trockener Luft verwitternde Krystalle von schwach salzigem Geschmacke und alkalischer Reaktion, bei 40° sich verflüssigend und in 5,8 Teilen Wasser löslich.

Am Öhre des Platindrahts erhitzt, färbt das Salz die Flamme gelb. Die wässerige Lösung gibt mit Silbernitrat einen gelben, *beim Erwärmen sich nicht bräunenden*, in Salpetersäure und in Ammoniak löslichen Niederschlag.

Die durch das Salz gelb gefärbte Flamme darf, durch ein blaues Glas beobachtet, nur vorübergehend rot erscheinen. Die wässerige Lösung (1 = 20) werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert; mit Salpetersäure angesäuert, darf sie *nicht aufbrausen* und durch Baryumnitrat oder durch Silbernitrat nach 3 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt werden.

2 g des Salzes, in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst, dürfen, nach Zusatz von Jodlösung und Zink, unter den bei Acidum hydrochloricum erwähnten Bedingungen das mit der konzentrierten Silbernitratlösung (1 = 2) benetzte Papier nicht verändern.

Bei vorliegendem Salze sind einige Bestimmungen neu aufgenommen, andere gestrichen worden.

Zum Nachweis einer Beimischung phosphorigsauren Natriums wurde bei dem durch Silbernitrat hervorgerufenen gelben Niederschlage gesagt, dafs er sich beim Erwärmen nicht bräunen darf. — Ein Gehalt von kohlensaurem Natrium wird erkannt an dem Aufbrausen, wenn man die wässerige Salzlösung mit Salpetersäure ansäuert.

Die wässerige Salzlösung soll nach Ph. G. II nach Zusatz von Salzsäure mit Schwefelwasserstoffwasser, dann später nach Zusatz von Ammoniak mit Schwefelammonium geprüft werden. Beides läfst sich vereinigen, wenn man Schwefelwasserstoffwasser zur reinen Salzlösung setzt. Hierdurch werden sowohl Kupfer und Blei wie Eisen und Zink nebst den verwandten Metallen durch Trübungen angezeigt. Auch ist eine Prüfung des Natriumphosphats mittelst Ammoniumoxalats auf Kalk ganz zwecklos, denn Natriumphosphat scheidet den Kalk aus seinen Salzen aus, und ein in Wasser klar lösliches Präparat kann keinen Kalk enthalten.

Natrium salicylicum.

Natriumsalicylat.

Weifse, *geruchlose*, krystallinische Schüppchen von süfssalzigem Geschmack, in 0,9 Teilen Wasser sowie in 6 Teilen Weingeist löslich. Erhitzt gibt das Salz einen kohligen, mit Säuren aufbrausenden, die Flamme gelb färbenden Rückstand. *Die nicht zu sehr verdünnte* wässerige Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure weifse, in Äther leichtlösliche

Krystalle ab; *sie wird durch Eisenchlorid selbst in starker Verdünnung (1 = 1000) blauviolett* gefärbt.

Die konzentrierte wässerige Lösung des Salzes sei farblos, nach einigem Stehen höchstens schwach rötlich sich färbend, und reagiere schwach sauer. Von Schwefelsäure werde das Salz ohne Aufbrausen und ohne merkliche Färbung aufgenommen. Die wässerige Lösung (1 = 20) werde durch Baryumnitrat nicht verändert. *Mit dem anderthalbfachen Volumen Weingeist versetzt und mit Salpetersäure angesäuert,* darf sie auf Zusatz von Silbernitrat keine Trübung erleiden.

Bei der Beschreibung der physikalischen Eigenschaften dieses Salzes wurde der Zusatz: „ohne Geruch" aufgenommen, um ausdrücklich hervorzuheben, dafs ihm kein Phenolgeruch anhaften darf. Dagegen wurde das Wort: „wasserfreie" weggelassen, da nach der Angabe einiger Chemiker das Salz $^1/_2$ Mol. Krystallwasser besitzen soll und andererseits bei den wasserhaltigen Salzen in der Pharmakopöe keiner Erwähnung ihres Wassergehaltes geschieht, der ganze Umstand auch kaum Bedeutung hat.

Ph. G. II läfst die konzentrierte wässerige Salzlösung durch Eisenchlorid rotbraun, die verdünnte violett gefärbt werden. Dies trifft aber nicht ganz zu, denn die konzentrierte Salzlösung wird nur anfangs, bei geringem Zusatze des Eisenchlorids, rotbraun gefärbt, nimmt aber bei Mehrzusatz desselben dieselbe blauviolette Färbung an, wie eine verdünntere Lösung, nur in erhöhter Intensität. Hiernach mufs die Fassung des Textes geändert werden.

Im letzten Satze des Prüfungsabschnittes wurde, analog der Fassung von Natrium benzoïcum, die Menge des Weingeistzusatzes näher begrenzt, damit nicht bei unzureichender Quantität desselben eine nachträgliche Ausscheidung von Salicylsäure zur Täuschung Veranlassung gebe. Aber wegen der geringeren Löslichkeit der Salicylsäure gegenüber der Benzoësäure ist der Weingeistzusatz etwas gröfser zu nehmen als beim Natriumbenzoate.

Natrium sulfuricum.

Natriumsulfat.

Farblose, verwitternde, leicht schmelzende Krystalle, welche in 3 Teilen kalten Wassers, in 0,3 Teilen Wasser von 33°, 0,4 Teilen von 100° löslich, in Weingeist aber unlöslich sind. Am Öhre des Platindrahtes erhitzt, färbt es die Flamme gelb; die wässerige Lösung gibt mit Baryumnitrat einen weifsen, in Säuren unlöslichen Niederschlag.

Die wässerige Lösung (1 = 20) sei neutral und werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Schwefelammonium, auch nicht

durch Natriumphosphat, nach Zusatz von Ammoniak, verändert und gebe auf Zusatz von Silbernitrat nur eine *schwache, weifsliche* Opalescenz.

Bei der Prüfung des vorliegenden Salzes wurde die Anwendung des Ammoniumoxalates als vollständig unnötig weggelassen. Das Natriumphosphat zeigt, zumal bei Zusatz von Ammoniak, einen Kalkgehalt bis zu minimalen Mengen (bis zu $^1/_{20}$ Proz. Kalksulfat) durch Opalescenz an. — Völlige Indifferenz der Salzlösung gegen Silbernitrat zu verlangen, erscheint bei der grofsen Empfindlichkeit des Reagens doch zu weitgehend, obgleich der Handel auch völlig chlorfreies Natriumsulfat liefert. Jedoch wurde die Opalescenz als eine weifsliche hingestellt, um auf etwa vorhandenes Thiosulfat aufmerksam zu machen.

Natrium sulfuricum siccum.

Entwässertes Natriumsulfat.

Natriumsulfat werde gröblich zerrieben und, vor Staub geschützt, bis zur vollständigen Verwitterung einer 25° nicht übersteigenden Wärme ausgesetzt, dann bei 40 bis 50° getrocknet, bis es die Hälfte seines Gewichts verloren hat, und hierauf durch ein Sieb geschlagen.

Das kleinkrystallisierte Natriumsulfat (sogenannte Bittersalzform) *empfiehlt sich weniger* zur Bereitung des Natrium sulfuricum siccum.

Weifses, feines, lockeres Pulver, *welches sich beim Drücken nicht zusammenballt.*

Wenn Natrium sulfuricum zu Pulvermischungen verordnet wird, ist Natrium sulfuricum siccum zu dispensieren.

Um eine gewisse Kontrole darüber zu besitzen, ob das entwässerte Natriumsulfat bei seiner Aufbewahrung nicht wieder zu viel Wasser angezogen habe, empfiehlt sich der Zusatz, dafs das Pulver beim Drücken sich nicht zusammenballen darf. Ähnliche Bestimmung wurde bereits beim Natrium carbonicum siccum getroffen.

Die von Ph. G. II aufgestellte Behauptung, dafs das in Bittersalzform krystallisierte Natriumfulfat sich zur Bereitung des entwässerten Salzes nicht eigne, mufs etwas modifiziert werden. Aus den Mitteilungen Frickhingers im Archiv der Pharmacie (1883, p. 506) geht hervor, dafs das kleinkrystallisierte Salz in fast gleicher Zeit wasserleer wird, als das grobkrystallisierte, aber ein minder weifses und minder lockeres, mehr sandiges Pulver liefert. Wenn nun zwar auch nicht behauptet werden kann, dafs das kleinkrystallisierte Sulfat sich nicht eigne, so empfiehlt es sich doch weniger zur Darstellung des entwässerten Salzes, als das grobkrystallisierte Salz.

Radix Sarsaparillae.

Sarsaparille.

Die unter dem Namen Honduras-Sarsaparille eingeführten Wurzeln centralamerikanischer Smilax-Arten. Nur die bis ungefähr 7 dm langen und 4 mm dicken Wurzeln, mit Ausschlufs des Wurzelstockes, dürfen gebraucht werden. Dieselben sind ziemlich gleichmäfsig cylindrisch, zum Teil längsfurchig, gewöhnlich nicht verästelt, von bräunlichgrauer, bisweilen beinahe gelbrötlicher Färbung. Der dicht geschlossene, braune, schmale Kreis der Endodermis zeigt sich auf dem Querschnitte umgeben von einem weit breiteren, rein weifsen, stärkemehlreichen Rindengewebe. Die Sarsaparille schmeckt schleimig, dann kratzend.

Radix Senegae.

Senegawurzel.

Von Polygala Senega. Der knorrige, mit zahlreichen Stengelresten und rötlichen Blattschuppen versehene Wurzelkopf samt der oben geringelten, höchstens 1,5 cm dicken Wurzel und ihren wenigen auseinanderfahrenden, bis 2 dm langen, einfachen Ästen. Auf der gelblichen Rinde pflegt sich ein Kiel zu erheben, welcher um den Wurzelast herumläuft: dem ersteren gegenüber zeigen sich gewöhnlich Querwülste. Von der nicht über 1 mm dicken Rinde befreit, zeigt sich der marklose Holzcylinder an zahlreichen Stellen eingerissen und ausgehöhlt. Die Senegawurzel enthält kein Stärkemehl; sie riecht etwas ranzig und schmeckt scharf kratzend.

Radix Taraxaci cum herba.

Löwenzahn.

Taraxacum officinale. Die im Frühjahr vor der Blütezeit gesammelte und getrocknete ganze Pflanze.

Radix Valerianae.

Baldrianwurzel.

Von Valeriana officinalis. Der etwas knollige, bis 2 cm dicke und 4 cm lange, aufrechte, am unteren Ende abgestorbene Wurzelstock

ist reichlich besetzt mit höchstens 2 mm dicken, bis über 2 dm langen, graubraunen oder bräunlichgelben Wurzeln; stärkere Wurzelstöcke sind innen querfächerig. Auf dem Querschnitte der Wurzeln ist der dünne Holzcylinder von der bis viermal breiteren, weifslichen Rinde umschlossen. Geruch eigenartig kräftig; Geschmack gewürzhaft, süfslich und wenig bitter.

Syrupus Ipecacuanhae.

Ipecacuanhasyrup.

Ein Teil zerstofsener Ipecacuanha 1
wird mit
Fünf Teilen Weingeist 5
und
Vierzig Teilen Wasser 40
2 Tage maceriert.
Vierzig Teile der filtrierten Kolatur 40
geben mit
Sechzig Teilen Zucker 60
Hundert Teile Syrup 100

Er sei gelblich.

Syrupus Liquiritiae.

Süfsholzwurzelsyrup.

Zwanzig Teile zerschnittenen russischen Süfsholzes . . . 20
werden mit
Fünf Teilen Ammoniak *5*
und
Hundert Teilen Wasser 100
12 Stunden maceriert, die abgeprefste Flüssigkeit wird einmal zum Sieden erhitzt und im Dampfbade auf
Zehn Teile 10
eingedampft; der Rückstand wird mit
Zehn Teilen Weingeist 10
versetzt.

Das nach zwölfstündigem Stehen erhaltene Filtrat werde durch Zusatz von weifsem Syrup auf
Hundert Teile 100
gebracht.

Er sei braun.

Die Herabsetzung des zur Extraktion des Süfsholzes benutzten Ammoniaks von 10 Teilen auf 5 Teile wird vorgeschlagen in Rücksicht darauf, dafs 5 Teile Ammoniak vollauf genügen, um alles Glycyrrhizin in Lösung zu führen; ein Übermafs an Ammoniak ist nicht allein unnötig, sondern macht sich auch beim Verdampfen unangenehm fühlbar. Vergleichende Versuche haben wiederholt ergeben, dafs durch Fällung des ammoniakalischen Auszugs durchaus die gleiche Menge Glycyrrhizin gewonnen wird, ob man 5 oder 10 Teile Ammoniak verwendet. Ein mit nur 5 Teilen Ammoniak extrahiertes Süfsholz ergab bei nochmaliger Behandlung mit ammoniakalischem Wasser keine weitere Glycyrrhizinmenge an dasselbe ab. Sogar 1 Teil Ammoniak entzieht der Wurzel nahezu das ganze in ihr enthaltene Quantum an Glycyrrhizin; jedoch findet dann beim Abdampfen zufolge eines Ammoniakverlustes häufig eine Abscheidung von Glycyrrhizin statt und nötigt nochmals zum Zusatze von Ammoniak. Bei Anwendung von 2 Teilen Ammoniak wird beim Abdampfen ein nur schwacher Ammoniakgeruch wahrgenommen; derselbe ist bei 5 Teilen Ammoniak deutlich, bei 10 Teilen stark.

Der Vorschlag, dem Syrup eine etwas gröfsere Konsistenz zu geben, indem man das Filtrat durch Wasserzusatz auf 40 Teile bringe und mit 60 Teilen Zucker verkoche, konnte nicht die Mehrheit in der Kommission gewinnen, da auch bei der eingestanden dünneren Beschaffenheit der Syrup von ungeschwächter Haltbarkeit und von der Süfsigkeit anderer Syrupe sei.

Syrupus Mannae.

Mannasyrup.

Eine filtrierte Auflösung von

Zehn Teilen *stengeliger* Manna 10

in

Vierzig Teilen Wasser 40

gebe mit

Fünfzig Teilen Zucker 50

Hundert Teile Syrup 100

Er sei gelblich.

Ph. G. II bedient sich bei der Manna des Beiwortes „rein“, indem sie die Sorte freistellt und nur die Bedingung des Freiseins von Unreinigkeiten setzt. Da nun die Manna communis eine schwerer filtrierende Lösung gibt, auch nicht so rein süfs wie die Manna cannulata, vielmehr etwas kratzend und schleimig schmeckt, empfiehlt die Ph.-Kommission, die stengelige Manna vorzuschreiben, ohne dafs dieselbe aus ausgelesenen Stücken zu bestehen braucht.

Syrupus Menthae.

Pfefferminzsyrup.

Zehn Teile zerschnittener Pfefferminzblätter 10
werden, nach Durchfeuchtung mit
Fünf Teilen Weingeist 5
mit
Fünfzig Teilen Wasser 50
1 Tag maceriert.
Vierzig Teile. 40
der ohne Pressung erhaltenen *und filtrierten* Kolatur geben mit
Sechzig Teilen Zucker 60
Hundert Teile Syrup 100

Er sei grünlichbraun.

In Bezug auf die Änderung, statt der Filtration des fertigen Syrups die Kolatur zu filtrieren, vergl. die Bemerkungen zum Artikel: Syrupi.

Tinctura Rhei aquosa.

Wässerige Rhabarbertinktur.

Zehn Teile Rhabarber 10
Ein Teil Borax 1
Ein Teil Kaliumcarbonat. 1
Neunzig Teile Wasser 90
Neun Teile Weingeist 9

Die nicht zu fein geschnittene und durch Absieben vom Pulver befreite Rhabarber, der Borax und das Kaliumcarbonat werden mit dem zum Sieden erhitzten Wasser übergossen, in einem verschlossenen Gefäfse eine Viertelstunde zum Ausziehen hingestellt, alsdann der Weingeist hinzugemischt. Nach einer Stunde wird diese Mischung durch ein wollenes Tuch koliert und das Ungelöste gelinde ausgedrückt.

Auf je 85 Teile der Kolatur werden
Fünfzehn Teile Zimtwasser 15
zugemischt.

Eine Tinktur von dunkelrotbrauner Farbe, nur in dünnen Schichten durchsichtig, mit Wasser ohne Trübung mischbar, vom Geruche und Geschmacke der Rhabarber.

Zu dieser Tinktur lagen mehrere Abänderungsvorschläge vor, welche dahin zielten, statt des Zimtwassers ein entsprechendes Quantum zer-

stoſsenen Zimt zugleich mit dem Rhabarber zu infundieren und demgemäſs die Weingeistmenge auf 10 Teile zu erhöhen; andererseits die durch gelindes Auspressen gewonnene Kolatur durch Aufgabe von Wasser auf die rückständige Rhabarber soweit zu vermehren, daſs die Gesamtmenge der fertigen Tinktur 100 Teile betrage. Diesen Vorschlägen wurde entgegengehalten, daſs eine Infusion von Zimt die Tinktur mit einem für ihren Geschmack nicht günstigen Gerbstoff belade, auch das vorgeschlagene Verfahren einer Perkolation durchaus im Widerspruche stände zu dem bei den Tinkturen geltenden Prinzipe der Ph. G., das in den Rückständen befindliche Menstruum nicht durch Nachwaschen zu gewinnen.

Darum ist recht deutlich darauf hinzuweisen, daſs nicht unbedingt 85 Teile Kolatur gewonnen werden müssen, da dies ja von der Beschaffenheit der Rhabarber und der Quantität des Ansatzes abhängt.

Tinctura Rhei vinosa.

Weinige Rhabarbertinktur.

Aus

Acht Teilen Rhabarber 8
Zwei Teilen Pomeranzenschale 2
Einem Teile Cardamomen 1

und

Hundert Teilen Xereswein 100

wird eine Tinktur bereitet, in welcher nach dem Filtrieren der siebente Teil ihres Gewichtes Zucker aufzulösen ist.

Eine Tinktur von gelbbrauner, durch Alkali in Braunrot übergehender Farbe, vom Geruche der Cardamomen und süſsem, gewürzhaftem Geschmacke, welche sich unter kaum bemerkbarer Trübung mit Wasser mischen läſst.

Von der Aufstellung des spez. Gewichtes dieser Tinktur ist angesichts der Verschiedenheit der Rhabarber wie auch der beim Xereswein sehr differierenden Zahlen Abstand zu nehmen. So schwankte bei Anwendung desselben Weines das spez. Gewicht der weinigen Rhabarbertinktur zwischen 1,044 und 1,067, welchen Zahlen 18,68 bis 20,2 Proz. Trockenrückstand und 0,46 bis 0,51 Proz. Asche entsprachen.

Tinctura Scillae.

Meerzwiebeltinktur.

Zu bereiten aus

Einem Teile Meerzwiebel 1

mit

Fünf Teilen verdünnten Weingeistes 5

Eine Tinktur von gelber Farbe, schwachem Geruche und widerlich bitterem Geschmacke.

Spez. Gewicht 0,945 bis 0,950.

Tinctura Strychni.

Strychnossamentinktur.

Zu bereiten aus

Einem Teile Strychnossamen 1

mit

Zehn Teilen verdünnten Weingeistes 10

Eine Tinktur von gelber Farbe und sehr bitterem Geschmacke. Einige Tropfen auf Porzellan verdunstet hinterlassen einen Rückstand, der durch Salpetersäure gelbrot gefärbt wird.

Vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 1,0.
Maximale Tagesgabe 2,0.

Spez. Gewicht 0,900 bis 0,905.

Tinctura Valerianae.

Baldriantinktur.

Zu bereiten aus

Einem Teile Baldrianwurzel 1

mit

Fünf Teilen verdünnten Weingeistes 5

Eine Tinktur von rötlichbrauner Farbe und kräftigem Baldrian-Geruche und -Geschmacke.

Spez. Gewicht 0,910 bis 0,915.

Tinctura Valerianae aetherea.

Ätherische Baldriantinktur.

Zu bereiten aus

Einem Teile Baldrianwurzel 1

mit

Fünf Teilen Ätherweingeist 5

Eine Tinktur von gelber Farbe, vom Geruche und Geschmacke der Bestandteile.

Spez. Gewicht 0,818 bis 0,822.

Tinctura Veratri.

Nieswurzeltinktur.

Zu bereiten aus

Einem Teile weifser Nieswurzel 1

mit

Zehn Teilen verdünnten Weingeistes 10

Eine Tinktur von dunkelrötlichbrauner Farbe und bitterem, kratzendem Geschmacke.

Vorsichtig aufzubewahren.

Spez. Gewicht 0,900 bis 0,905.

Tinctura Zingiberis.

Ingwertinktur.

Zu bereiten aus

Einem Teile Ingwer 1

mit

Fünf Teilen verdünnten Weingeistes 5

Eine Tinktur von braungelber Farbe, vom Geruche der Ingwerwurzel und brennendem Geschmacke.

Spez. Gewicht 0,895 bis 0,900.

Nachtrag zu Chloralum hydratum.

Im ersten Abschnitte des Artikels ist die Angabe: „unlöslich in kaltem Chloroform“ *zu streichen.* Chloralhydrat löst sich nämlich in 5 Teilen Chloroform vom spez. Gewicht 1,485, in 9 Teilen eines solchen vom spez. Gewicht 1,489 langsam, aber vollständig und klar auf. Selbst in absolutem Chloroform löst sich das Chloralhydrat, wenn auch schwieriger, auf.

Mitteilung aus dem Pharmaceutischen Institute der Universität Strafsburg.

Beiträge zur chemischen Kenntnis der Bukublätter.

Von Dr. Y. Shimoyama.[1])

Aus dem Öle der Bukublätter[2]) hat Flückiger[3]) einen eigentümlichen Bestandteil abgeschieden und unter dem Namen Diosphenol beschrieben.[4]) Die farblosen Krystalle können aus Auflösungen in gut ausgebildeten Formen des monosymmetrischen (monoclinen) Systems erhalten werden;[5]) sublimiert liefert das Diosphenol Nadeln von mehreren Centimetern Länge.

Es ist leicht löslich in Alkohol (spez. Gewicht 0,830), weniger in Äther, kaum in Wasser, doch scheiden sich aus siedendem Wasser beim Erkalten kleine Nadeln ab. Die Lösungen des Diosphenols sind neutral und nehmen auf Zusatz einer alkoholischen Eisenchloridlösung eine schmutzig grüne Färbung[6]) an. Geruch und Geschmack des Diosphenols sind nur schwach ausgeprägt und keineswegs an die Bukublätter erinnernd.

Das Diosphenol ist in konzentrierter Schwefelsäure löslich, ohne jedoch damit eine krystallinische Verbindung zu bilden. Aus der braunen Schwefelsäurelösung erhält man beim Sättigen mit Baryum-

---

[1]) Nunmehr Professor der Pharmacie und Direktor des Pharmaceutischen Institutes der kaiserlich japanischen Universität Tokio.

[2]) Vergleiche über diese meinen Aufsatz im Archiv d. Pharm., 226 (1888) 64.

[3]) Flückiger and Hanbury, Pharmacographia, 2. edit. London 1879, 109.

[4]) Pharm. Journal XI, London 1880, 219.

[5]) Abbildung und Messungen am eben angeführten Orte; ausführlichere krystallographische Untersuchung des Diosphenols durch Cathrein in Groth's Zeitschrift für Krystallographie VI, 1881, 194. F. A. F.

[6]) Eine solche hatte schon, wie es scheint, Brandes (Archiv der Pharm. XXII, 1827, 229) an dem Destillate der Blätter von Diosma (Barosma) crenata bemerkt, welches er mit Eisenchlorid versetzte. Vielleicht waren auch die „Schimmelhäute“ auf dem wässerigen Destillate schon mein Diosphenol. F. A. F.

carbonat und beim Abdampfen der filtrierten Lösung eine kleine Menge eines unkrystallinischen Baryumsalzes.

Das Diosphenol ist ebenfalls leicht löslich in kaustischen Laugen, aus welchen es durch Kohlendioxyd wieder ausgefällt wird.

Hauptbestandteil des Bukuöles ist nach Flückiger eine dem Menthol ähnlich riechende Flüssigkeit ($C^{10}H^{18}O$), welche auch von Pietro Spica unter dem Namen Diosmeläopten („Diosmeleoptene") dargestellt worden ist.[1])

Letzterer erklärt dagegen das Diosphenol für Oxykampher und gibt ihm die Formel $C^{10}H^{16}O^{2}$. Mittelst Natriums erhielt er daraus eine im Geruche und Geschmacke dem Thymol ähnliche, bei 232° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C^{8}H^{12}O$, welche Spica als Dioskampher bezeichnet; dieses mit Kampher homologe Öl scheint in die Klasse der Phenole zu gehören.

Meine Analysen des auf Prof. Flückiger's Veranlassung dargestellten Diosphenols stimmen mit Spica's Formel überein.

1. 0,2345 Diosphenol gaben mir CO_2 : 0,6170 = 0,1683 Kohlenstoff und H_2O : 0,2080 = 0,0231 Wasserstoff.

2. 0,2452 Diosphenol lieferten CO_2 : 0,6417 = 0,1750 Kohlenstoff und H_2O : 0,2105 = 0,0234 Wasserstoff.

	Gefunden		Berechnet für		
	I.	II.			
C	71,77	71,37	10 C	120	71,43
H	9,85	9,54	16 H	16	9,52
O	18,38	19,09	2 O	32	19,05
	100,00	100,00		168	100,00

Ferner wurden 2 Dampfdichtebestimmungen für den Körper nach Meyer's Methode bei 270° ausgeführt. Hierbei erhielt ich die Zahlen 5,73 und 5,69.

[1]) Istituto chimico-farmaceutica della R. Università di Padova, Lavori pubblicati durante l'anno 1885, Separatabdruck (aus Atti del R. Istituto veneto di scienze, lettere ed arti. Tomo III, serie 6), welchen ich der Freundlichkeit meines verehrten Kollegen in Padua, Prof. Spica, verdanke. Übersetzungen seiner Arbeit in: American Journ. of Pharm. 58, Philadelphia 1886, 475—478, Pharm. Journ. XVII, London 1887, 547, auch Jahresbericht der Pharm. von Beckurts 1885. F. A. F.

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C_{10}H_{16}O_2$
5,73	5,69	5,82

Das Gesamtresultat spricht also zu Gunsten der Richtigkeit der von Spica für die fragliche Substanz aufgestellten Formel $C_{10}H_{16}O_2$.

Nach Flückiger's Untersuchung erscheint das „Diosphenol" als eine phenolartige Verbindung. Bevor ich auf diese Frage näher eingehe, sei auch bemerkt, dafs der gesättigten alkoholischen Lösung des Diosphenols eine Wirkung auf das polarisierte Licht abgeht.

Natriumdiosphenol.

Zu einer Auflösung von Diosphenol in Benzol setzte ich allmählich metallisches Natrium. Es fand eine ziemlich energische Wasserstoffentwickelung statt, die sich nach kurzer Zeit verlangsamte, so dafs ich sie durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützte. Allmählich schied sich ein gallertartiger Körper ab, welchen ich schnell von dem flüssigen Anteile trennte, nach dem Auswaschen mit Benzol zwischen Fliefspapier prefste und zuletzt in einem Wasserstoffstrom trocknete. Diese Natriumverbindung ist aber höchst unbeständig und zersetzt sich schon während des Trocknens. Beim Auflösen in Alkohol oder in Wasser zerfällt ein Teil der Verbindung in Diosphenol und Hydroxyd. Der Natriumverbindung des Diosphenols kann dieses durch Äther nach und nach wieder entzogen werden.

Als ich Diosphenolnatrium mit Benzol schüttelte, so hinterliefs dieses beim Abdampfen neben unverändertem Diosphenol eine sehr kleine Menge eines flüssigen Produktes, welches wahrscheinlich mit demjenigen identisch ist, welches bei der Reduktion des Diosphenols in einer alkalischen Lösung entsteht. (Siehe unten, Seite 414.)

Methyldiosphenol.

Zur Gewinnung dieser Verbindung wurde eine alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von Diosphenol und Kaliumhydroxyd mit überschüssigem Jodmethyl mehrere Stunden lang gekocht, wobei Jodkaliumabscheidung stattfand. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und die sich hierbei abscheidende ölige Flüssigkeit abgehoben, wiederholt mit Natronlauge geschüttelt, nach dem vollständigen Aus-

waschen mit Wasser durch Chlorcalcium entwässert und schliefslich durch Destillation gereinigt.

Das Methyldiosphenol ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 232 bis 235° siedet. Spez. Gewicht bei 15° = 0,985. Das Methyldiosphenol ist leicht löslich in Alkohol und Äther, nicht in Wasser. Die Elementaranalysen ergeben die Zahlen:

1. 0,2628 lieferten 0,6967 CO_2 = 72,30 Proz. Kohlenstoff und 0,2399 H_2O = 10,16 Proz. Wasserstoff,
2. aus 0,2551 werden 0,6798 CO_2 = 72,68 Proz. C und 0,222 H_2O = 9,68 Proz. H erhalten.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_2 . CH_3$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	72,53	72,30	72,68
H	9,89	10,16	9,68
O	17,58	17,54	17,64
	100,00	100,00	100,00

Äthyldiosphenol.

Diese Verbindung wurde auf entsprechende Art gewonnen wie die vorhergehende.

Äthyldiosphenol ist eine farblose Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther; von spez. Gewicht 0,967 bei 15°; Siedepunkt 270 bis 272°.

Die Analysen führten zu der Formel $C_{10}H_{15}O_2 . C_2H_5$:

1. 0,2491 gaben 0,6706 CO_2 = 73,43 Proz. Kohlenstoff und 0,2361 H_2O = 10,51 Wasserstoff,
2. 0,2522 gaben 0,6765 CO_2 = 73,16 Proz. C und 0,2380 H_2O = 10,47 Proz. H.

Die Formel $C_{10}H_{15}O_2 . C_2H_5$ verlangt:		Gefunden: I.	Gefunden: II.
C	73,47	73,43	73,16
H	10,20	10,51	10,47
O	16,33	16,06	16,37
	100,00	100,00	100,00

Acetyldiosphenol.

Ein Gemisch von Diosphenol und entwässertem Natriumacetat wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid während sieben Stunden in einem zugeschmolzenen Rohre bis auf 145° erhitzt. Nach dem Erkalten war der Röhreninhalt teilweise krystallinisch erstarrt. Derselbe wurde nun mit Wasser versetzt, wobei sich eine gelbliche Ölschicht abschied. Diese wurde durch Ausschütteln mit Äther von der wässerigen Schicht getrennt und zur Abstumpfung der anhängenden Säure mit Natriumcarbonatlösung ausgewaschen. Die ätherische Lösung wurde nach der Entwässerung durch Abdunstung vom Äther befreit und das zurückgebliebene Öl schliefslich durch Rektifikation gereinigt. Die so erhaltene Verbindung stellt eine farb- und geruchlose Flüssigkeit dar; sie siedet bei 269 bis 272°, aber nicht ohne Zersetzung. Spez. Gewicht 1,032 bei 20°. Das Acetyldiosphenol ist leicht löslich in Alkohol und Äther, nicht in Wasser.

Diese Verbindung ist neutral, reagiert aber nach der Rektifikation sauer, weshalb ich es unterliefs, sie zu analysieren.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Diosphenol.

Ich löste 1 g Diosphenol in 5 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,83) bei 100° auf und stellte die Flüssigkeit zwei Tage lang in gelinder Wärme bei Seite. Die dunkelbraune, dickliche Lösung wurde alsdann mit einer grofsen Menge Wasser versetzt, wobei sich das Diosphenol zum gröfsten Teil unverändert ausschied. Das Filtrat neutralisierte ich mit Baryumcarbonat und erhielt beim langsamen Verdunsten des Filtrats über Schwefelsäure nur eine sehr unbedeutende Menge einer amorphen Substanz, die in keiner Weise zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Sie war leicht löslich in Wasser; ihre Lösung nahm auf Zusatz von Eisenchloridlösung eine schmutziggrüne Färbung an und Schwefelsäure bewirkte in derselben einen Niederschlag von SO_4Ba. Aus der amorphen Substanz konnte ich ferner nach der Behandlung mit Kalihydrat wiederum Diosphenol abscheiden. Die Bildung eines Sulfonsäuresalzes bei der obigen Behandlung des Diosphenols geht ohne Zweifel vor sich, aber es gelang mir doch nicht, eine gröfsere Menge des Salzes in einer zur näheren Untersuchung hinlänglichen Reinheit zu erhalten, obwohl ich den Versuch mit mehr Diosphenol auf verschiedene Weise mehrmals wiederholte.

Einwirkung von Natrium und Kohlendioxyd auf Diosphenol.

10 g Diosphenol wurden in einem Kolben bei gelinder Hitze geschmolzen; dazu leitete ich trockenes Kohlendioxyd, während ich metallisches Natrium eintrug, so lange dieses letztere gelöst wurde, wobei sich die ganze Masse breiartig verdickte. Der Versuch wurde bei 155 bis 160° ausgeführt. Hierauf wurde die Masse in Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt, wobei sich eine dunkelbraune schmierige Masse abschied. Letztere löste sich nicht beim Neutralisieren mit Ammoniumcarbonat. Die von der schmierigen Masse abfiltrierte Flüssigkeit versetzte ich mit überschüssiger verdünnter Salzsäure und schüttelte sie mit Äther aus. Dieser hinterliefs beim Verdunsten eine sehr unbedeutende Menge einer Schmiere, welche weder von Ammoniumcarbonat noch von Ammoniak gelöst wurde.

Denselben Versuch wiederholte ich bei höherer Temperatur unter den gleichen Bedingungen, doch ohne ein besseres Ergebnis.

Mit konzentrierter Schwefelsäure, in welche 6 Proz. Kaliumnitrat eingetragen werden, nimmt das Diosphenol eine rötliche Färbung an.

Es frägt sich, ob in demselben nur das eine Atom Sauerstoff als OH vorhanden ist oder beide. Die Acetylverbindung kann darüber keinen Aufschlufs geben, weil sie aus dem oben erwähnten Grunde keiner genaueren Untersuchung zugänglich ist. Da in dem Diosphenol nur ein Atom Wasserstoff durch Alkyl ersetzt werden kann, so ist anzunehmen, dafs in dem ersteren das eine Atom O als (OH) fungiere und das zweite in anderer Weise gebunden sei.

Es zeigte sich, dafs das Diosphenol, seine oben erwähnten Alkylderivate, wie auch das acetylierte Diosphenol reduzierende Eigenschaften besitzen. Diese äufsern sich sowohl ammoniakalischem Silber als auch Fehling'scher Lösung gegenüber.

Diese Wahrnehmungen berechtigen zu dem Schlusse, dafs das zweite Atom Sauerstoff in dem Diosphenol als Aldehydgruppe CHO vorhanden sein möge, aber nicht als Ketongruppe, da der letzteren die Eigenschaft abgeht, ammoniakalische Silberlösung zu reduzieren. Das Diosphenol besitzt einerseits die Eigenschaft eines Phenols und anderseits diejenige eines Aldehydes. Es gelang mir, auch Aldehydderivate desselben darzustellen.

Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Diosphenol.

9 g Diosphenol wurden mit 20 g Kalihydrat und 40 g absolutem Alkohol am Rückflufskühler gekocht, der Kolbeninhalt nach 15stündiger Einwirkung mit Wasser bis auf 1 l verdünnt und der Destillation unterworfen, wobei eine krystallinische Substanz überdestillierte. Die Destillation setzte ich unter Ersatz des überdestillierenden Wassers so lange fort, bis sich keine Krystalle mehr zeigten. Aus einer Mischung von Alkohol und Äther umkrystallisiert, schmolzen die Krystalle bei 83°. Ihre alkoholische Lösung nahm auf Zusatz von Eisenchloridlösung eine schmutziggrüne Färbung an. Die Krystalle waren also unverändertes Diosphenol. Hierauf wurde der flüssige Rückstand im Kolben unter öfterem Zusatz von Wasser zur vollständigen Verjagung des Alkohols auf dem Wasserbade erwärmt. Als die wässerige Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert wurde, schied sich eine beträchtliche Menge öliger Flüssigkeit ab, welche bald krystallinisch erstarrte. Nahezu der gesamte Krystallbrei wurde nun mit überschüssigem Ammoniumcarbonat in Lösung gebracht; es blieb nur eine geringe Menge unveränderten Diosphenols zurück. Das braune alkalisch reagierende Filtrat behandelte ich mit Tierkohle und übersättigte es wieder mit Salzsäure, wodurch eine ölige Substanz abgeschieden wurde, welche allmählich zu einer gelblichen Krystallmasse erstarrte, welche ich zwischen Löschpapier prefste, hierauf in Ammoniumcarbonat löste, mit Tierkohle entfärbte und wieder durch Salzsäure ausfällte.

Die völlige Reinigung der Substanz verlangte schliefslich noch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem Wasser. Aus der Mutterlauge konnte ich durch Ausschütteln mit Äther noch eine ziemliche Menge der gleichen Substanz gewinnen, die wieder auf die angegebene Weise gereinigt wurde.

Auf diese Weise erhielt ich endlich vollkommen weifse, strahlig angeordnete, feine Krystallnadeln. Ihre wässerige Lösung reagiert entschieden sauer, neutralisiert starke Basen und setzt aus Carbonaten Kohlensäure in Freiheit. Ich gestatte mir, die Substanz als Diolsäure zu bezeichnen.

Sie schmilzt bei 96 bis 97°, verflüchtigt sich auf dem Wasserbade allmählich und zersetzt sich beim starken Erhitzen unter Entwickelung eines an Menthol erinnernden Geruches. Die Diolsäure reizt die Nasenschleimhaut und erregt Niesen.

Sie ist bei 18° in 122,7 Teilen und bei Siedehitze in 82 Teilen Wasser löslich. Ferner ist die Diolsäure leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Ihre wässerige Lösung, welche auf Zusatz von Eisenchlorid keine Färbung annimmt, besitzt kein Reduktionsvermögen.

Bei der Elementaranalyse der aus heifsem Wasser mehrmals umkrystallisierten und über Schwefelsäure getrockneten Diolsäure erhielt ich folgende Zahlen:

1. 0,2266 g Säure gaben 0,4870 CO_2 und 0,2075 H_2O, entsprechend 58,61 Proz. Kohlenstoff und 10,19 Proz. Wasserstoff.
2. 0,2188 g Säure gaben 0,4715 Kohlensäure und 0,2015 Wasser, entsprechend 58,77 Proz. Kohlenstoff und 10,23 Proz. Wasserstoff.

Aus diesen Zahlen ergibt sich als empirische Formel für die Diolsäure $C_{10}H_{18}O_3 + H_2O$, wie folgende Übersicht zeigt:

Berechnet für			Gefunden		
$C_{10}H_{18}O_3 + H_2O$			I.	II.	Mittel
10 C	120	58,82	58,61	58,77	58,69
20 H	20	9,80	10,19	10,23	10,21
4 O	64	31,38	31,20	31,00	31,10
	204	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Diolsäure entsteht also aus dem Diosphenol, indem es ein Molekül H_2O aufnimmt.

Diolsaures Baryum

wurde erhalten, indem ich eine alkoholische Lösung der Diolsäure mit einem Überschufs von Baryumcarbonat auf dem Wasserbade bis zum Trocknen eindampfte und den Rückstand mit siedendem Wasser auszog. Beim Erkalten krystallisierte das Salz in prismatischen Krystallen aus, welche meist zu sternförmigen Drusen vereinigt sind. Das Baryumsalz läfst sich auch durch Zersetzung der Natrium- oder Ammoniumsalze der Diolsäure mit Chlorbaryum darstellen.

Das Baryumdiolat ist bei 17,5° löslich in 67,89 Teilen, bei der Siedetemperatur in 19,7 Teilen Wasser und wird auch von Alkohol aufgenommen. Über Schwefelsäure verliert es allmählich sein Krystallwasser.

1. 0,277 g Salz verloren bei 110° getrocknet 0,0422 = 15,24 Proz. Wasser und gaben 0,107 Baryumsulfat = 22,71 Proz. Baryum.
2. 0,2545 g Salz verloren bei 110° getrocknet 0,0390 = 15,32 Proz. Wasser und gaben 0,0985 Baryumsulfat = 22,75 Proz. Baryum.

Berechnet für 100 Teile $(C_{10}H_{17}O_3)_2Ba + 5H_2O$		Gefunden in 100 Teilen I.	II.
H_2O	15,08	15,24	15,32
Ba	22,94	22,71	22,75

Diolsaures Silber

wurde erhalten, indem ich eine wässerige Lösung von diolsaurem Natrium mit Silbernitratlösung versetzte. Den amorphen, weifsen Niederschlag wusch ich im Dunkeln mit heifsem Wasser vollständig aus. Am Lichte schwärzt er sich bald. In Wasser, selbst bei Siedehitze, ist das diolsaure Silber kaum löslich.

Die Bestimmung des Metalles ergab folgendes:

1. 0,1963 des über Schwefelsäure getrockneten Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,0725 Ag = 36,93 Proz.
2. 0,3265 Salz gaben 0,120 Ag = 36,75 Proz.

Berechnet für $C_{10}H_{17}O_3\,Ag$	Gefunden I.	II.
Ag = 36,86 Proz.	36,93	36,75

Diolsaures Natrium.

Eine alkoholische Lösung der Diolsäure wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und auf dem Wasserbade eingedampft, den Rückstand zog ich mit heifsem, absolutem Alkohol aus und stellte das völlig neutrale Filtrat über Schwefelsäure zur Krystallisation hin, wobei die Flüssigkeit allmählich zu einer amorphen Masse eintrocknete.

Aus seiner wässerigen Lösung konnte ich das Salz auch nicht krystallisiert erhalten.

Diolsaures Ammonium.

Aus Diolsäure und Ammoniumcarbonat in ähnlicher Weise gewonnen, wie das vorhergehende, aber auch nur amorph.

Diolsaures Calcium.

Zu erhalten durch Fällen des Natrium- oder Ammoniumsalzes der Diolsäure mit Chlorcalcium. Es ist ein weifses, amorphes, in Wasser schwer lösliches Pulver.

Diolsaures Strontium.

Läfst sich darstellen aus Diolsäure und Strontiumcarbonat, wie das Natrium- oder Ammoniumsalz. Das Strontiumdiolat ist in Wasser leicht löslich, aber nicht krystallisierbar.

Diolsaures Magnesium.

Wird gewonnen wie das vorige und stellt ebenfalls ein amorphes, in Wasser schwer lösliches Pulver dar.

Diolsaures Kupfer und diolsaures Eisenoxyd.

Das erstere bildet einen hellbraunen und das letztere einen rotbraunen Niederschlag. Beide sind in Wasser schwer löslich.

Einwirkung von schmelzendem Kaliumhydroxyd auf Diosphenol.

Diosphenol wurde mit der doppelten Menge Ätzkali geschmolzen, bis ein an Menthol erinnernder Geruch sich zu entwickeln begann, und die Schmelze nach dem Erkalten mit Wasser aufgenommen. Sie löste sich in der Wärme unter Zurücklassung einer kleinen Menge harziger Körper. Aus dem Filtrate schied sich auf Zusatz von Salzsäure ein dunkelbrauner, öliger Körper ab, der alsbald krystallinisch erstarrte und sich weiterhin in der bei Diolsäure (Seite 409) angegebenen Weise reinigen liefs.

Diese Substanz bildet vollkommen weifse, strahlig angeordnete, eine Krystallnadeln und besitzt die Eigenschaft einer Säure.

Ihre Elementaranalysen führten zu folgenden Zahlen:

1. 0,2255 der über Schwefelsäure getrockneten Säuren gaben: 0,4874 Kohlensäure = 58,94 Proz. Kohlenstoff und 0,1982 Wasser = 9,73 Proz. Wasserstoff.
2. 0,281 gaben 0,6064 Kohlensäure = 58,86 Proz. Kohlenstoff und 0,2460 Wasser = 9,72 Proz. Wasserstoff.

Für $C_{10}H_{18}O_3 + H_2O$ berechnet:	Gefunden: I.	II.
C 58,82	58,94	58,86
H 9,8	9,73	9,72
O 31,38	31,33	31,42
100,00	100,00	100,00

Unter den Salzen der Säure konnte ich nur ihr Baryumsalz krystallisiert erhalten, welches die Eigenschaften des entsprechenden Salzes der Diolsäure zeigt. Zwei Analysen ergaben die Formel $(C_{10}H_{17}O_3)_2Ba + 5\ H_2O$ für das Salz.

1. 0,2454 Salz verloren bei 110° 0,0373 Wasser = 15,20 Proz. und gaben 0,0657 Ba = 23,24 Proz.
2. 0,3842 Salz verloren 0,0579 Wasser und gaben 0,0888 Ba = 23,11 Proz.

Die Formel $(C_{10}H_{17}O_3)_2Ba + 5H_2O$ verlangt:		Gefunden: I.	II.
H_2O	15,08	15,20	15,07
Ba	22,94	23,24	23,11

Dafs auch das Silbersalz dieser Säure mit demjenigen der Diolsäure übereinstimmt, ergibt sich aus folgenden Zahlen:

1. 0,225 Salz lieferten beim Glühen 0,0832 Ag = 36,98 Proz.
2. 0,2194 Salz gaben 0,0808 Ag = 36,78 Proz.

Berechnet für $C_{10}H_{17}O_3\,Ag$:	Gefunden: I.	II.
Ag = 36,86 Proz.	36,98	36,78

Die hier in Rede stehende Säure stimmt in allen sonstigen Beziehungen mit der Diolsäure (siehe oben) überein, schmilzt aber schon bei 86°, also zehn Grade niedriger als die Diolsäure. Es gelang nicht, den Schmelzpunkt der neuen Säure, selbst bei mehrmaliger Umkrystallisation, bis auf denjenigen der Diolsäure hinaufzurücken.

Reduktion des Diosphenols in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam.

Auf die Lösung des Diosphenols im zehnfachen Gewichte Kalilauge (spez. Gewicht 1,177) liefs ich in der Kälte Natriumamalgam einwirken, wodurch die Abscheidung eines flockigen Körpers hervorgerufen wurde,

der nach und nach auf der Flüssigkeit zu einer öligen Masse zusammenflofs. Nach einem Tage wurde diese mit einem Scheidetrichter abgesondert. Der ölige Körper, welcher das Hauptprodukt der Einwirkung des Wasserstoffes auf das Diosphenol zu sein scheint, besafs besonders in der Wärme einen an Menthol erinnernden Geruch und enthielt neben unverändertem Diosphenol eine kleine Menge eines in Alkohol schwer löslichen Körpers, der sich am besten auf folgende Weise isolieren liefs.

Zur weiteren Reduktion des darin enthaltenen Diosphenols wurde der ölige Körper in wasserhaltigem Äther gelöst und der Lösung nach und nach metallisches Natrium zugefügt. Nach der Beendigung der Wasserstoffentwickelung wurde die Flüssigkeit von dem ungelöst gebliebenen Natrium abgegossen und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Als Rückstand blieb eine ölige, von einem krystallinischen Körper durchsetzte Masse, welche ich in verdünntem Alkohol (spez. Gewicht 0,89) löste; diese Flüssigkeit möge mit A bezeichnet werden. Die nicht angegriffene Krystallmasse wusch ich zum Zweke der Beseitigung des noch vorhandenen Diosphenols in einem Filter so lange mit Weingeist (spez. Gewicht 0,83) aus, bis eine Probe der ersteren, in Alkohol gelöst, mit Eisenchloridlösung keine Diosphenolreaktion (schmutziggrüne Färbung) mehr zeigte, worauf sie aus heifsem Alkohol mehrmals umkrystallisiert wurde. Die Ausbeute an diesem festen Körper, den ich als Diolalkohol bezeichnen möchte, ist gering; ich konnte aus 20 g Diosphenol kaum 0,8 g davon erhalten. Die prismatischen Krystalle dieses Alkohols besitzen keinen Geruch, schmelzen bei 159° und lösen sich nur spärlich in Alkohol und Äther; ihre alkoholische Lösung nimmt auf Zusatz von Eisenchlorid keine Färbung an.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Ergebnissen:

1. 0,2398 gaben 0,6176 CO_2 = 70,23 Proz. Kohlenstoff und 0,2232 H_2O = 10,34 Proz. Wasserstoff.
2. 0,2641 gaben 0,6813 CO_2 = 70,35 Proz. Kohlenstoff und 0,2448 H_2O = 10,29 Proz. Wasserstoff.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_3$:		Gefunden: I.	II.
C	70,59	70,23	70,35
H	10,59	10,34	10,29
O	18,82	19,43	19,36
	100,00	100,00	100,00

Dieser Körper ist also aus dem Diosphenol durch Aufnahme von H^2 entstanden und daher als Alkohol des Diosphenols (oder Diolaldehyds) zu betrachten.

Die oben, Seite 414, erwähnte Lösung A versetzte ich nun mit einer grofsen Menge Wasser, wodurch ein Öl und Krystalle abgeschieden wurden. Da sich diese als Diosphenol erwiesen, so vermochte ich das Öl vermittelst verdünnter Natronlauge (spez. Gewicht 1,115) von dem ersteren zu befreien, was aber nicht vollständig zu erreichen war (konzentrierte Lauge löst weniger Diosphenol). Ich kann daher über jenes Öl nur aussagen, dafs ich vermute, es stimme mit dem oben, Seite 404, erwähnten Öle $C^{10}H^{18}O$ überein.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Diolalkohol bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat.

0,3 g Diolalkohol wurde mit einem Überschufs von Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat während sieben Stunden in einem zugeschmolzenen Rohre bis auf 145⁰ erhitzt. Nach dem Erkalten enthielt das Rohr eine feste, krystallinische Masse. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser versetzt, wobei sich das Natriumacetat auflöste und eine gelblich gefärbte, weiche, unkrystallinische Masse ungelöst blieb. Diese wurde nach dem Auswaschen mit Ammoniumcarbonatlösung und Wasser in Alkohol gelöst und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Nach einiger Zeit bemerkte ich einige gelbliche Schuppen, deren geringe Menge zu einer Untersuchung nicht hinreichte.

Verbindung des Diosphenols (Diolaldehyds) mit Natriumbisulfit.

Zur Gewinnung dieser Verbindung wurden 5 g Diosphenol, gelöst in 30 ccm Äther, mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, wobei sich allmählich silberglänzende, schuppige Krystalle abschieden. Diese vermehrten sich während des Schüttelns bis zu einem gewissen Grade. Von da ab gingen sie in eine wollige Masse über, welche sich bis auf eine geringe Menge wieder auflöste. Ich wiederholte daher den gleichen Versuch unter den gleichen Bedingungen, sammelte aber die Krystallblättchen rechtzeitig und wusch sie sorgfältig mit Wasser, hierauf mit Äther und zuletzt mit Weingeist.

Die silberglänzenden Krystallblättchen sind unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther und zersetzen sich beim Kochen mit Alkohol. Aus

der Verbindung konnte ich bei der Behandlung mit Natriumcarbonatlösung wieder Diosphenol abscheiden; ebenso liefs sich darin Schwefel nachweisen. Öfter wiederholte Analysen ergaben jedoch niemals die Menge Schwefel, welche die Formel $C_{10}H_{16}O_2 . NaHSO_3$ verlangt. Der Grund hiervon liegt wahrscheinlich darin, dafs das Aldehyd in der Bisulfitverbindung bei der lang andauernden Einwirkung von schwefliger Säure allmählich in den entsprechenden Alkohol übergeführt wird. Vielleicht liegt es daran, dafs die Krystalle der Natriumbisulfitverbindung, wie eben erwähnt wurde, allmählich wieder gelöst werden.

Noch möge erwähnt werden, dafs ich durch Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung des Diosphenols keine Verbindung erhalten konnte. Auch untersuchte ich das Verhalten des Hydroxylamins zu Diosphenol, indem ich eine alkoholische Lösung des letzteren mit einer berechneten Menge Hydroxylaminhydrochlorat versetzte und die mit einer Natriumcarbonatlösung stark alkalisch gemachte Lösung bei Seite stellte. Nach Verlauf von drei Wochen wurde die Lösung mit Wasser gefällt, aber die hierbei ausgeschiedenen Krystalle stellten sich als unverändertes Diosphenol heraus. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Dieser lieferte beim langsamen Verdunsten nur eine sehr unbedeutende Menge einer amorphen Substanz, daher die Untersuchung in dieser Richtung nicht weiter fortgesetzt wurde.

Einwirkung von Brom auf Diosphenol.

Eine Auflösung des Diosphenols in Schwefelkohlenstoff wurde mit Brom versetzt, wobei eine heftige Bromwasserstoffentwickelung stattfand. Ich fügte so lange Brom zu, bis der Schwefelkohlenstoff deutlich eine gelblichbraune Färbung annahm. Hierauf wurde die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es blieb eine gelbliche schmierige Masse zurück, die zuletzt krystallinisch erstarrte. Die Krystalle liefsen sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus einer Mischung von Alkohol und Äther reinigen.

Sie bestehen aus wohl ausgebildeten, schön gelben Prismen, welche in Alkohol und Äther, nicht in Wasser löslich sind. Sie schmelzen bei 43° und zersetzen sich bei höherer Temperatur unter Bromwasserstoffentwickelung. An der Luft färbt sich die bromierte Verbindung unter Ausstofsung von Bromwasserstoffdampf. Die Brombestimmungen führten zu der Formel $C_{10}H_{14}Br_2O_2$.

1. 0,3642 Substanz gaben 0,4208 AgBr = 49,15 Proz. Br.
2. 0,4296 „ „ 0,498 „ = 49,33 „ Br.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2Br_2$:	Gefunden: I.	II.
Br = 49,07 Proz.	Br = 49,15 Proz.	Br = 49,33 Proz.

Oxydation des Diosphenols mit Kaliumpermanganat.

Zu 5 g Diosphenol, gelöst in 100 ccm Kalilauge von 1,083 spez. Gew., tropfte ich 2proz. Kaliumpermanganatlösung, bis die Entfärbung der letzteren nicht mehr stattfand. Das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat schüttelte ich mit Äther. Bei dessen Verdunstung blieb eine dunkelbraune Masse zurück, welche von Sodalösung unter Aufbrausen fast ganz gelöst wurde, also wohl ohne Zweifel die Eigenschaften einer Säure besitzt. Aber es gelang mir nicht, sie in eine zur Analyse geeignete Form zu bringen oder reine Salze derselben darzustellen.

Auch durch Behandlung des Diosphenols mit Phosphorpentachlorid wurde kein brauchbares Produkt erhalten.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Zur Prüfung des Chloroforms bemerkt M. C. Traub, dafs er in der von G. Vulpius (Archiv Band 225, Seite 998) empfohlenen Phenolphtaleïnprobe eine zweckmäfsige Verschärfung der Reinheitsprüfung des Chloroforms nicht erblicken könne. Es ist schon mehrfach darauf hingewiesen worden, dafs es wegen der vielen Zufälligkeiten (Kohlensäuregehalt des Wassers z. B.), denen die Phenolphtaleïnreaktion ausgesetzt ist, nicht immer gelingt, übereinstimmende Resultate zu erhalten; bald hält ein Chloroform die Phenolphtaleïnreaktion tagelang aus, färbt aber die Jodzinkstärkelösung und erweist sich auch bei der Silberprobe nicht als stichhaltig; bald besteht umgekehrt ein Chloroform die Phenolphtaleïnprobe nicht, erweist sich aber tadellos bei der Silber- und Jodzinkstärkeprobe. Auch Traub legt dem Phenolphtaleïn als Indikator keinen allzu grofsen Wert bei, dasselbe zeigt zwar für Alkalien eine hohe Empfindlichkeit, die Säureempfindlichkeit der Alkalisalze des Phenolphtaleïns aber ist bis heute noch nicht festgestellt worden; was die Zuverlässigkeit der Indikation anbelangt, so wird es von Lackmus weit übertroffen.

Nach Traub mufs ein Präparat, welches als Chloroform puriss. gelten soll, folgende Prüfungen mit Erfolg bestehen: 1. Das Chloroform

darf, selbst in grösserer Menge verdunstet, keinen Rückstand hinterlassen. Zur Ausführung dieser Probe werden 100 ccm Chloroform der Destillation im Wasserbade unterworfen. — 2. Das Chloroform soll vollständig säurefrei sein. Um dies zu konstatieren, werden in einen mit Glasstopfen verschliessbaren Cylinder von 50 ccm Inhalt zunächst 25 ccm Alkohol gegeben, diesen 10 Tropfen einer neutralen, gereinigten, spirituösen Lackmustinktur zugesetzt und nun so viel Chloroform zugefüllt, dafs nach dem Aufsetzen des Stopfens das Gefäfs keine Luft mehr enthält; man schüttelt tüchtig durch und stellt dann bei Seite, nach 24 Stunden darf sich die Farbe nicht verändert haben. — 3. Das Chloroform soll sich während 24 Stunden indifferent gegen konzentrierte Schwefelsäure zeigen. Diese Probe wird ein Chloroform in der Regel nur dann bestehen, wenn es von seinem Austritte aus der Fabrik an immer in mit Glasstopfen verschlossenen Flaschen aufbewahrt wird, denn nicht unbedeutende Mengen der im Korke enthaltenen organischen Verbindungen werden von Chloroform gelöst. — 4. Das Chloroform darf die Jodzinkstärkelösung nicht bläuen. — 5. Das Chloroform soll eine wässrige Ausschüttelung liefern, welche beim Schichten mit Silberlösung keine Veränderung erleidet. — 6. Das aus einer Mischung von Chloroform, verdünnter Schwefelsäure und Zink entwickelte Wasserstoffgas darf mit Silbernitratlösung (1 : 2) befeuchtetes Papier nicht verändern. — Endlich bliebe noch ein möglicher Aldehydgehalt zu erforschen, Verfasser hat aber noch keinen absolut sicheren Weg gefunden (die von Scholvien empfohlene Fuchsinschwefligsäureprobe bewährte sicht nicht), um einwandsfrei die Anwesenheit von Aldehyd in Chloroform konstatieren zu können.

Zum Schlufs empfiehlt Verfasser den Apothekern, das zu Narkosezwecken bestimmte Chloroform in kleine Packungen zu bringen, damit der Arzt nicht veranlafst wird, Reste aus angebrochenen Flaschen zu verbrauchen und so die Bemühungen des Apothekers, das reinste Chloroform zu beschaffen, illusorisch zu machen. Im übrigen dürfe man, wenn bei einer Narkose unangenehme Zwischenfälle eintreten, nicht immer sofort das Chloroform dafür verantwortlich machen, denn es sei eine mehrfach bestätigte Beobachtung, dafs ein und dasselbe bestbeschaffene Chloroform ausgezeichnet verlaufende Narkosen und dann plötzlich einmal schlimme Zufälle bewirkt habe, was man nur der körperlichen Disposition des betreffenden Kranken zuschreiben könne. *(Schweiz. Woch. f. Pharm. 26, p. 89.)*

Um die Klebkraft der Bleipflaster, besonders der gestrichenen, zu konservieren bezw. zu erhöhen, soll man nach Hager einen Zusatz von Vaseline machen; bei frisch bereiteten Pflastern genügt ein Zusatz von 3 bis 4 Proz., bei alten, bröcklich gewordenen kann man bis zu 8 und 10 Proz. gehen. Der gewöhnlich gemachte Zusatz von fetten Pflanzenölen hat den Nachteil, dafs die Pflaster mit der Zeit einen stark ranzigen Geruch annehmen, was bei Zusatz von Vaseline nicht der Fall ist. *(Pharm. Centralh. 29, p. 133.)*

Elixir e Succo Liquiritiae erhält man nach J. Seidel klar und von tief schwarzer Farbe, wenn man an den vorgeschriebenen Mengenverhältnissen selbst nichts ändert, aber die Mischung in folgender Weise vollzieht: 30 Teile Succus Liquiritiae werden in 90 Teile Aqua Foeniculi gelöst, die Lösung wird mit 5 Teilen Liquor Ammonii caust. versetzt, kräftig durchgeschüttelt und gut verkorkt einige Tage bei Seite gestellt, darauf mit einer Lösung von 1 Teil Oleum Anisi in 24 Teilen Spiritus vermischt und an einem mässig warmen Orte zum Absetzen hingestellt. Es bildet sich ein hellbrauner, dichter Niederschlag, von dem man nach einigen Tagen die klare Flüssigkeit abgiefst. *(Pharm. Zeit. 33 p. 181.)*

Die Bestimmung des Emetins in der Ipecacuanhawurzel wird nach A. Kremel in sehr einfacher Weise so ausgeführt, dafs man 10 g der fein gepulverten Wurzel mit ebensoviel Kalkhydrat und Wasser zu einem dünnen Brei anrührt, diesen in einem Wasserbade eintrocknet, zu feinem Pulver zerreibt und dieses in einem Extraktionsapparate mit heifsem Chloroform erschöpft. Nach dem Verdunsten der nahezu farblosen Chloroformlösung im Glasschälchen wird das als schwach gelb gefärbte Masse hinterbleibende Emetin bei 100° getrocknet und dann gewogen. Man erhält durchschnittlich 1,80 Proz. Emetin; das nach der Flückigerschen Methode (Extrahieren des Wurzelpulvers mit ammoniakhaltigem Chloroform) gewonnene Emetin hält Verfasser für zu wenig rein, um es als Wertmesser für Ipecacuanhawurzel gelten lassen zu können. *(Pharm. Post 21, p.151.)*

Bei Prüfung der narkotischen Extrakte auf ihren Alkaloidgehalt empfiehlt E. Dieterich neuerdings in der Weise zu verfahren, dafs man 2 g Extrakt (vom Strychnosextrakt nur 1 g) in 3 g Wasser verteilt, dann 10 g gröblich gepulverten Ätzkalk hinzumischt, die krümliche Masse sofort in einen Extraktionsapparat bringt und nun mit Äther, der absolut säurefrei sein mufs, auszieht. Das weitere Verfahren bleibt so, wie es früher (Archiv Band 225, Seite 218) beschrieben worden ist. *(Helfenberger Annalen 1887.)*

Extractum Glandium maltosaccharatum, Malz-Eichelextrakt. Um nicht wie bisher die in den Eicheln bis zu 30 Proz. enthaltene Stärke bei der Fabrikation des zur Bereitung von Eichelcacao benötigten Eichelextraktes verloren gehen zu lassen, führt E. Dieterich dieselbe durch Zusatz von Malz zu den Eicheln und den bekannten Maischprozefs in Maltose über, welche den früher besonders zugesetzten gewöhnlichen Zucker bezw. Milchzucker ersetzt. Dieses so gewonnene pulverförmige Extrakt enthält neben etwa 70 Proz. Kohlehydraten in Form von Maltose und Dextrin auch über 5 Proz. Eiweifs und 10 Proz. Gerbstoff; der Geschmack ist kräftig und angenehm. Am besten wird es in heifser Milch gelöst oder in Vermischung mit entöltem Cacao gereicht. Durch die Ausnutzung der Eichelstärke ist dasselbe viel billiger als irgend ein anderes diätetisches Präparat herzustellen. *(Helfenberger Annalen 1887.)*

Liquor Ferri oxychlorati, zur Herstellung der sogenannten indifferenten Eisenverbindungen (Archiv, Januarheft Seite 31) am besten geeignet, wird nach E. Dieterich in folgender, von der Pharmakopöe etwas abweichenden, Weise bereitet: 40 Proz. des vorgeschriebenen Ammoniaks verdünnt man mit dem gleichen Gewicht Wasser und läfst diese Mischung in dünnem Strahle und unter starkem Rühren in die Eisenchloridlösung einlaufen, wobei sich der momentan entstehende Niederschlag wieder löst. Nachdem die so gewonnene Oxychloridlösung mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt ist, werden ihr die restierenden 60 Proz. Ammoniak, ebenfalls mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt, langsam und unter Umrühren zugesetzt; der entstandene Niederschlag wird ausgewaschen, abgeprefst und in der gewöhnlichen Weise mit Salzsäure, aber nicht mit 3 Teilen, sondern nur mit 1,8 Teilen, weiter behandelt. *(Helfenberger Annalen 1887.)*

Zur Bereitung von chirurgischen Mentholstiften, wie sie zur Zeit zur antiseptischen Behandlung von Wunden angewendet werden, empfiehlt G. Vulpius die Cacaobutter. Dieselbe wird unter Zusatz von 3—5 Proz. reinem Wachs im Dampfbade geschmolzen, in der wieder etwas abgekühlten, aber noch dünnflüssigen Mischung das Menthol in der vom Arzte

gewünschten Menge, gewöhnlich 2—4 Proz. der Gesamtmasse, gelöst und nun die Stäbchenform durch Aufsaugen der fetten Mentholläsung in Glasröhren von entsprechender, meist stricknadel- bis bleistiftstarker Lichtweite erzielt, welche man vorher innen mit verdünntem Glycerin gleichfalls durch Aufsaugen und Wiederauslaufenlassen benetzt hatte. Nach dem Aufsaugen der Mentholmasse stellt man die Röhren sofort in kaltes Wasser, worauf sich nach einiger Zeit die Stäbchen leicht mit Hilfe von passenden Drähten oder Glasstäben herausschieben lassen. *(Südd. Apoth. Zeit. 28, p. 57.)*

Zur Prüfung des Methylenchlorids. Da in letzer Zeit wiederholt auf das Methylenchlorid als auf einen vortheilhaften Ersatz (vergl. Archiv Band 225, Seite 1063) des Chloroforms hingewiesen worden ist, nahm B. Fischer Veranlassung, von dem im Handel befindlichen Methylenchlorid 6 verschiedene Sorten auf ihre Reinheit zu prüfen. Die Bereitungsweise des Methylenchlorids (Behandlung von Chloroform mit Zinkstaub und alkoholischem Ammoniak und nachfolgende Destillation) weist darauf hin, zunächst auf eine Verunreinigung durch Chloroform zu achten. Beide Substanzen, sonst einander sehr ähnlich, unterscheiden sich bedeutend durch das spez. Gewicht und den Siedepunkt:

	Spez. Gewicht:	Siedepunkt:
Chloroform	1,526 bei 0°	61,0°
Methylenchlorid . . .	1,360 „ 0°	41,5°

Die nächstliegende Verunreinigung ist die mit Alkohol; beide Verunreinigungen lassen sich erkennen durch zweimalige Feststellung des spez. Gewichtes und der Siedetemperatur, einmal im ursprünglichen Präparat, das anderemal nach dem Waschen des Präparats mit dem doppelten Volum Wasser (welcher Operation sich selbstverständlich eine Entwässerung durch Chlorcalcium oder ähnliche Substanzen anzuschliefsen hat). Die untersuchten Sorten differierten im spez. Gewicht, bei 14°, zwischen 1,333 und 1,4174, nach der Waschung bezw. zweiten Destillation zwischen 1,345 und 1,436. Der Siedepunkt wechselte zwischen 38—51° und 45—60°, nach dem Waschen mit Wasser zwischen 39—50° und 48 bis 61°. Der Umstand, dafs sämtliche Präparate eine mehrere Grade umfassende Siedetemperatur aufwiesen, zeigte an, dafs sie durchweg höher siedende Substanzen (Chloroform oder Alkohol) enthielten. Ganz rein war auch in der That keines der untersuchten Präparate; am reichsten an Methylenchlorid (Verf. schätzt den Gehalt auf 90—92 Proz.) erwies sich ein Präparat von 1,349 spez. Gewicht und 38—51° Siedepunkt, von Riedel in Berlin herstammend. Neben Chloroform enthielten 4 von den Proben auch noch kleine Mengen Alkohol.

Aufser der Bestimmung des spez. Gewichtes und der Siedetemperatur vor und nach dem Ausschütteln mit Wasser empfiehlt Verf. noch, das Methylenchlorid zu prüfen auf sein Verhalten zu Silbernitrat und Jodzinkstärkelösung, gegen die es sich indifferent verhalten mufs, und zu konzentr. Schwefelsäure, welche innerhalb 24 Stunden die Farbe des Präparats nicht verändern darf. *(Pharm. Zeit. 33, p. 197.)*

Oleum Hyoscyami. Zur Bereitung dieses Öles giebt E. Dieterich folgende verbesserte (vergl. Archiv Band 225, Seite 495) Vorschrift: 100 Teile fein gepulvertes Bilsenkraut werden mit einer Mischung aus 36 Teilen Äther, 4 Teilen Salmiakgeist und 10 Teilen Spiritus durchfeuchtet; das feuchte Pulver wird in einen Perkolator fest eingedrückt, eine Stunde lang stehen gelassen, dann mit Äther vollständig erschöpft. Der ätherische Auszug wird mit 500 Teilen Provenceröl gemischt und dann der Äther abdestilliert. Das so gewonnene Oleum Hyoscyami ist schön

dunkelgrün, riecht sehr kräftig und enthält fast die ganze Menge des im Kraute enthaltenen Alkaloids. Vergleichende Versuche ergaben, dafs ein so bereitetes Öl von den in 100 g Kraut vorhandenen 0,159 Alkaloid 0,158 enthielt, während in ein nach der früheren Dieterich'schen Methode (s. o.) bereitetes Öl nur 0,027 Alkaloid, in ein nach französicher Angabe (vergl. Archiv Band 225, Seite 836) bereitetes 0,028 und in ein nach der Pharmakopöe bereitetes Öl gar nur 0,010 Alkaloid aus 100 g Kraut übergeführt wurden. *(Helfenberger Annalen 1887.)*

Notizen zu Saccharin. Die Saccharin-Pastillen (Archiv, Band 225, Seite 881) erfreuen sich bei den Diabetikern einer grofsen Beliebtheit. Um den Patienten das Saccharin auch in einer praktischen flüssigen Form bieten zu können, empfiehlt B. Fischer die Herstellung einer Saccharinessenz zum Versüssen von Kompotten, Grog und ähnlichen Genufsmitteln nach folgender Vorschrift:

Rz.	Saccharini	10,0
	Natrii carbon.	9,5[1])
	Aquae destill.	500,0
	Cognac	30,0

Zwanzig Tropfen — die man zweckmäfsig mittels Tropfglases abzählt — genügen zum Versüfsen einer Tasse Kaffee, ein Theelöffel der Essenz entspricht etwa dem Süfswerte von 15 g Zucker.

Die Verwendung des Saccharins in Nahrungs- und Genufsmitteln betreffend, bezeichnet R. Kayser als eine legitime Verwendung die Benutzung des Saccharins für Diabetiker, als eine illegitime dagegen, wenn eine Saccharinlösung verabfolgt wird, während man eine Zuckerlösung geniefsen will und auch zu geniefsen glaubt. Verfasser fand bisher Saccharin in Himbeersaft, Likören und Backwaaren, in welch letzteren überhaupt kein Rohrzucker, sondern nur Stärkezucker enthalten war.

Zum Nachweise des Saccharins genügt es, die mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzte zu untersuchende Substanz, wenn nöthig, nach dem Verrühren mit Wasser mit einer Mischung von Äther und Petroläther (1:1) auszuschütteln. Nach dem Verdunsten des Ausschüttelungsmittels löst man den verbliebenen Rückstand in wenig warmem Wasser, prüft in einem Teile der Lösung mit Eisenchlorid auf Salicylsäure und kostet den anderen Teil der Lösung; der intensiv süfse Geschmack des Saccharins verrät die Anwesenheit desselben sofort. Eines Saccharingehaltes verdächtig ist jedes Nahrungsmittel, welches einen hervortretend süfsen Geschmack besitzt und sich als frei von Rohr- und Invertzucker zeigt.

Es ist bekannt, dafs die Beschaffenheit des in den Handel gelangenden Saccharins keine ganz gleichmäfsige und besonders der von der Fabrik angegebene Löslichkeitsgrad nicht immer vorhanden ist. G. Vulpius machte die Beobachtung, dafs das Saccharin eine so starke Lösungsfähigkeit für Calciumcarbonat hat, dafs es solches selbst dem Filtrirpapier entzieht. Da bei seiner Fabrikation vermutlich gewöhnliches kalkhaltiges Wasser Verwendung findet, so ist eine Verunreinigung des Saccharins mit seinem Kalksalze sehr naheliegend. Durch Auslaugen mit wenig destilliertem Wasser läfst sich diese Verunreinigung leicht wegschaffen. — Für die, wie oben erwähnt, mitunter beobachtete schwere Löslichkeit des Saccharins hat sich noch keine Erklärung finden lassen. *(Durch Pharm. Zeit. u. Pharm. Centralh.)*

---

[1]) Es ist so viel Natriumcarbonat zu nehmen, dafs das Saccharin sich löst, die Lösung aber noch sauer reagirt, weil alkalische Lösungen Neigung zu Pilzbildungen zeigen.

Quecksilber-Albuminat. Zu Quecksilberalbuminatlösung, Liquor Hydrargyri albuminati, gibt E. Dieterich folgende Vorschrift: 25 g frisches Eiweifs schlägt man zu Schnee, läfst den letzteren durch längeres Stehen wieder sich verflüssigen, setzt dann unter Umrühren eine aus 5 g Hydrargyrum bichloratum, 5 g Natrium chloratum und 80 g Aqua bereitete Lösung hinzu, stellt die Mischung zwei Tage kühl und filtriert schliefslich. Eine so bereitete Quecksilberalbuminatlösung hält sich bei Aufbewahrung am dunklen Orte mehrere Monate lang und kann für den subcutanen Gebrauch beliebig verdünnt werden

A. Schneider gibt eine Vorschrift zu trockenem Quecksilberalbuminat: 1 Teil Merck'sches Eieralbumin bester Sorte wird in 8 Teilen Wasser durch Schütteln gelöst, die filtrierte Lösung wird mit so viel einer 4proz. Quecksilberchloridlösung unter Umrühren versetzt, dafs auf 100 Teile Eieralbumin etwas weniger als 36 Teile Quecksilberchlorid kommen, sodafs das Filtrat mit Quecksilberchlorid noch Fällung gibt. Nach 48stündigem Absetzen wird die überstehende Flüssigkeit abgegossen und der feuchte Niederschlag, ohne ihn auszuwaschen, mit so viel Milchzuckerpulver gemischt, dafs ein fast trockenes Pulver erhalten wird. Dieses fast trockene Pulver wird im Exsikkator über Schwefelsäure völlig getrocknet, zerrieben, mit so viel Milchzuckerpulver innigst verrieben, dafs in der Mischung so viel Quecksilber enthalten ist, als 0,4 Proz. Quecksilberchlorid entspricht. Ausbeute aus 12,0 g Eieralbumin und ungefähr 4,0 g Quecksilberchlorid und 985,0 g Milchzucker ungefähr 1000,0 g des Präparates. Das Auswaschen des Quecksilberalbuminats wird unterlassen, da dasselbe schwer durchführbar ist, Verlust bedingt und ein kleiner Ueberschufs Eiweifs nichts schadet. Dieses trockene milchzuckerhaltige Quecksilberalbuminat gibt mit Wasser geschüttelt im Filtrat keine Quecksilberreaktion, wohl aber geben Schwefelammonium etc. Reaktion, wenn es mit Lösungen von Natriumchlorid, Ammoniumchlorid, Kaliumjodid, Blutserum, Fleischbrühe geschüttelt und nach einiger Zeit abfiltriert wird. Bei Verwendung dieses Präparates als Wunddeckmittel ist daher fortwährend eine Quelle für Quecksilberchlorid vorhanden; die Menge desselben steht in einem gewissen Verhältnis zu dem hinzutretenden Serum, welches seinem Natriumchloridgehalt entsprechend, immer nur eine gewisse Menge auflösen kann, da auf 1 Mol. Quecksilberchlorid 6 Mol. Natriumchlorid nöthig sind, ferner ist die entstehende Lösung nicht im Stande, Eiweifs auszufällen. *(Pharm. Centralh. 29, p. 141 u. 163.)*

Konzentrierte Sublimatlösungen. Eine konzentrierte und lange haltbare Sublimatlösung giebt nach Krönlein folgende Mischung:

Rz.	Hydrargyri bichlorati . . .	50,0
	Natrii chlorati	25,0
	Acidi acetici diluti	25,0
	Aquae fontis	400,0

S. 10proz. Sublimatlösung.

Mittels dieser Lösung können antiseptische Sublimatlösungen beliebiger Konzentration durch Verdünnen mit Brunnenwasser hergestellt werden.

A. Schneider äufsert seine Bedenken über die Zweckmäfsigkeit der vorstehenden Zusammenstellung in folgendem: „Versuche haben ergeben, dafs in Essigsäure gelöstes Quecksilberalbuminat durch Natriumchlorid, wie überhaupt durch Neutralsalze und in Natriumchlorid gelöstes Quecksilberalbuminat durch Essigsäure, wie überhaupt durch Säuren gefällt wird; es ist sonach die Verwendung von Natriumchlorid und Essigsäure gleichzeitig als Zusatz zur Sublimatlösung gegenüber dem Verhalten zu Eiweifsstoffen mit Vorsicht aufzunehmen."

Die Kriegs-Sanitätsordnung gibt für konzentrierte Sublimatlösung folgende Vorschrift:

Rz. Hydrargyri bichlorati . . . 10,0
Natrii chlorati 20,0
Aquae destillatae 70,0
S. 10 proz. Sublimatlösung.

(Pharm. Centralh. 29, p. 190.) *G. H.*

Vom Auslande.

Morphiumreaktion. J. Lister Armitage Ph. Ch. hält die Eisenchlorid-Ferricyankaliumreaktion geeignet als Grundlage zu dienen für ein colorimetrisches Verfahren, um Morphium annähernd quantitativ in sehr verdünnten Lösungen zu bestimmen. Bekanntlich wird Eisenchlorid durch Morphium zu Eisenchlorür reduziert, welches dann mit zugesetztem Ferricyankalium Turnbull's Blau liefert. Je nach Verdünnung erscheint hierbei eine blaue, blaugrüne bis grüne Färbung. Eine Morphiumsalzlösung von 1:20000 soll eine intensiv grüne, eine solche von 1:50000 eine etwas hellere Färbung hervorrufen; ja selbst bei einer Verdünnung von 1:100000 soll die Färbung nach einigen Minuten noch deutlich zum Vorschein kommen. Natürlich dürfen bei diesem Prüfungsverfahren keine andere, Ferrisalze reduzierende, Körper zugegen sein. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 924, p. 761.)*

Dr. O. Hesse bemerkt hierzu, dafs diese Blaufärbung nicht durch die Einwirkung von Ferricyankalium auf Eisenchlorür entstehe, sondern durch die Einwirkung von einer gebildeten Ferrocyanverbindung auf Eisenchlorid. Durch die Einwirkung von Ferricyankalium auf verdünnte Morphiumlösung bilde sich Pseudomorphin und Ferrocyanwasserstoffsäure, weshalb die Lösung auch eine saure Reaktion annehme. Bei der Anwendung von Morphium hydrochloricum soll der Prozefs nach der Gleichung verlaufen:

$$8(C_{17}H_{19}NO_3; HCl) + 8K_3feCy_6 = 4(C_{34}H_{36}N_2O_6; 2HCl) + 6K_4feCy_6 + 2H_4feCy_6.$$

Die so gebildeten Ferrocyanverbindungen erzeugen dann mit Eisenchlorid die blaue Farbe, was auch in folgender Weise besser veranschaulicht werden kann. Wird zu einer sehr verdünnten, nur schwach gelblich gefärbten Lösung von gleichen Teilen Eisenchlorid und Ferricyankalium etwas von einer mäfsig konzentrierten Morphiumlösung zugesetzt, so entsteht schon auf Zusatz des ersten Tropfens sofort eine intensiv blaue Färbung; bei Zusatz eines Tropfens einer sehr verdünnten Morphiumlösung (z. B. 1:1000 entsteht nicht sofort die Blaufärbung, jedoch werden nach wenigen Sekunden blaue Streifen in der Eisenlösung sichtbar. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser., p. 801.)*

Verbindung von Cocaïn mit Saccharin. Im Brit. Med. Journ. Mar. 10, p. 544 wird der Vorschlag gemacht, Saccharin, welches bekanntlich saure Eigenschaften besitzt, mit dem Alkaloid Cocaïn zu neutralisieren. Mr. Hays hat auf diese Weise ein sogenanntes Cocaïnsaccharat dargestellt; dasselbe ist in Wasser leicht löslich und dürfte jedenfalls in Folge seines angenehm süfsen Geschmacks therapeutische Verwendung finden. Der Alkaloidgehalt soll 80 Proz. Cocaïnhydrochlorat gleichkommen, was jedoch durch weitere Versuche noch genauer festgestellt werden soll. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 927, p. 822.)*

Teersyrup. Dr. W. Murrell empfiehlt im Brit. Med. Journ. die Verwendung dieses Syrups bei chronischer Bronchitis. Derselbe wird auf folgende Weise dargestellt.

Sechs Teile Teer werden mit zwölf Teilen kaltem Wasser übergossen, die Mischung unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen gelassen und dann die über dem Teer stehende sauer reagierende Flüssigkeit weggegossen. Der Rückstand wird mit 50 Teilen kochendem destillierten Wasser übergossen, fünfzehn Minuten kräftig geschüttelt, dann 36 Stunden bei Seite gestellt und von Zeit zu Zeit umgerührt. Die Teerlösung wird dann abgegossen, filtriert und in 40 Teilen Filtrat 60 Teile Zucker ohne Anwendung von Wärme aufgelöst.

Anwendung findet er 3stündlich oder öfter in Dosen von 8 bis 15 g.

Um den Teergeschmack etwas zu verdecken und zugleich die Wirksamkeit des Präparats noch zu erhöhen, wird noch empfohlen, Kirschsyrup und kleine Dosen Apomorphin zuzusetzen. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 927, p. 824.)* *J. Sch.*

C. Bücherschau.

Le Stazioni Sperimentali Agrarie Italiane, organo delle Stazioni agrarie e dei Laboratori di Chimica agraria del regno. Roma, Tipografia Eredi Botta. 1888.

Bei der im jüngsten November zu Rom abgehaltenen Versammlung der Direktoren der landwirtschaftlichen Versuchsstationen und agriculturchemischen Laboratorien in Italien wurde der Beschlufs zur Wiederherausgabe der vorliegenden Publikation gefafst, welche, längere Zeit unterbrochen gewesen, dazu bestimmt ist, die in jenen Anstalten ausgeführten wissenschaftlichen Arbeiten und praktischen Versuche zur allgemeinen Kenntnis zu bringen. Das Journal erscheint alle zwei Monate in sehr hübscher und gediegener Ausstattung und soll Jahresbände von mindestens 800 Seiten liefern, wozu natürlich nicht nur die italienischen Originalarbeiten, sondern zum gröfseren Teile zahlreiche Referate über die in ausländischen verwandten Fachzeitschriften erschienenen Publikationen das Material liefern. Dafs dabei auch die Arbeiten deutscher Autoren in hervorragender Weise berücksichtigt worden sind, bedarf kaum besonderer Erwähnung. Die in dem vorliegenden ersten Hefte enthaltenen Originalien behandeln die chemische Zusammensetzung des Stalldüngers, Versuche zur Bekämpfung von Peronospora, Phosphorit von Capo di Leuca, die Emulgierbarkeit von Schwefelkohlenstoff und ähnlichen insektentötenden Substanzen mit Hilfe verschiedener Körper, den Einflufs elektrischer Ströme auf die Entwickelung chlorophyllfreier Pflanzen, endlich die Entstehung von Amylum in den Chlorophyllkörnern. Die Zahl der Referate beträgt über siebenzig. Hieraus mag ein Schlufs auf die Reichhaltigkeit der Zeitschrift gezogen werden.

Vulpius.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstrasse 32.

1888. Mai.[2]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XV. Jahrgang, Bd. 226, Hft. 10. (3. Reihe, Bd. 26, Hft. 10.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins
herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin.

Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

Inhalt:

A. Originalmitteilungen.

	Seite
Georg Baumert, A. Chem. Untersuchung z. Vergleichung des Kellner'schen u. Soltsienschen Lupinenentbitterungsverfahrens	425
Georg Baumert, B. Chem. Bestandteile des Lupinensamens	433
Dr. W. Kubel, Natr. chlor. pur.	440
A. Tschirch u. F. Lüdtke, Über Ipecacuanha	441

B. Monatsbericht.

	Seite
Sievers, Über krystallisierte Halogenquecksilbersalze	456
W. Grünewald und Victor Meyer, Untersuchungen über die Dampfdichte des Eisenchlorids b. verschiedenen Temperaturen	456
L. Gattermann, Chlorstickstoff	457
G. v. Knorre u. E. Oppelt, Über pyrophosphors. Salze	457
L. Schön und Ph. Kreiling, Erdnufsöl	458
W. Hempel, Wasserfr. Chlormagnesium	458
W. Hempel, Feste Stücke von Salmiak und kohlensaurem Ammoniak	458
H. Schiff, Über Verbindungen v. Zuckerarten m. Aldehyden und Acetonen	458
Carl Böltinger, Basisches Thonerdesulfat	459
Prof. R. Kobert, Über d. therapeutischen Wert des Solvins	459
Dr. B. W. Richardson, Tanninwolle	462
Dr. B. H. Paul, Über Cocaïn und seine Salze	462
Dr. Pensato, Über die physiologische u. therapeut. Wirkung von Hypnon	463
Dr. Eccles, Calycanthin	463
Perci F. Frankland, Einwirkung einig. Mikroorganismen auf Salpetersäure	463
Peter Macewan, Oleum Ligni Santali	464
M. Florain, Lamium album	464
Francis Ransom, Üb. Ipecacuanha striata	465
Dav. Hooper, Cortex Rhamni Wightii	465
P. W. Squire, Chinesische Hwang-Pehrinde	465
Silvio Plevani, Über das Wasser in den offizinellen Präparaten und in den dispensierten Arzneimitteln	466

Ausgegeben den 31. Mai.

	Seite
Peyraud, Tollwut durch Impf. mit Oleum Tanaceti	466
Chouppe u. Pinet, Über die physiolog. Wirk. d. Strychnins	466
Cadéac u. Malet, Die Übertragung des Tuberkelbacillus	467
Ferry de la Bellone, Ein neues Verfahren z. Erkennung von Blutflecken	467
Hénocque, Schwankungen in der Reduktion des Oxyhämoglobins	468
Plagge u. Proskauer, Wasser	468
O. Binder, Reaktion auf Salpetersäure	470
L. Liebermann, Bestimmung kleiner Mengen Blei	470

C. Bücherschau.

	Seite
Dr. Th. Wiethe. Wiener Recepttaschenbuch	470
Ph. Mr. Adolf Vomácka. Haus-Spezialitäten	471
G. Papst, Köhler's Medizinalpflanzen	471
G. A. Rofsmäfsler, Die Geschichte der Erde	472

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 *M.*

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstrafse No. 3/4, einzusenden.

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3300 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv“ entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Einband-Decken

zum

Archiv der Pharmacie

für 1887

ganz in der bisherigen Ausführung, Kaliko-Decken mit vorgedrucktem Titel und Rückentitel in Goldschrift, können gegen Einsendung von 70 ₰ in Briefmarken franko bezogen werden von dem

Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,

Berlin SW. 12, Zimmerstrasse 3/4.

ARCHIV DER PHARMACIE.

26. Band, 10. Heft.

A. Originalmitteilungen.

Mitteilung aus dem chemischen Institute der Universität Halle.

Von Georg Baumert.

A. Chemische Untersuchung zur Vergleichung des Kellner'schen und Soltsien'schen Lupinenentbitterungsverfahrens.

(Nach des Verfassers Bericht an den Direktor des landwirtschaftlichen Universitätsinstituts, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. J. Kühn.)[1])

Die Lupinenentbitterungsfrage ist, da sich an der Lösung derselben Vertreter des Apothekerstandes beteiligen, in dieser Zeitschrift bereits einige Male berührt worden. Aus diesem Grunde sei es gestattet, hier nochmals auf diese Frage zurückzugreifen, um in aller Kürze ein bemerkenswertes Resultat zu verzeichnen, welches die im verflossenen Jahre im hiesigen landwirtschaftlichen Institute seitens des Herrn Geh. Reg.-Rats Prof. Dr. J. Kühn vorgenommene vergleichende Prüfung der bei den jetzt im Vordergrunde stehenden Entbitterungsmethoden von Kellner und Soltsien (Halle) gebracht hat. Dem Verfasser dieser Zeilen lag bei diesen Versuchen nur die chemische Prüfung und Begutachtung der ihm übergebenen Proben der entbitterten und ihre Vergleichung mit den nicht entbitterten Lupinen derselben Provenienz ob.

Das zu den Versuchen benutzte Material war die gelbe Lupine (Lupinus luteus); die Versuchsergebnisse sind mithin zunächst nur für diese Lupinenart giltig.

---

1) Vergl. Heft VII der Berichte aus dem landw. Inst. der Univ. Halle: die Soltsien'sche und die Kellner'sche Lupinenentbitterungsmethode und die Bedeutung derselben für die Erhaltung des Kulturwertes der Lupine von J. Kühn.

a) Das Kellner'sche und das Soltsien'sche Entbitterungsverfahren.

Nach Kellner[1]) werden die zu entbitternden Lupinen nach 24stündigem Einquellen in einem gewöhnlichen Futterdämpfapparat eine Stunde hindurch gedämpft, dann 2 Tage lang mit Wasser ausgelaugt. Zweck des Dämpfens ist Tötung der Zellmembranen, um letztere diffusibel zu machen.

Bei der Entbitterung nach Soltsien[2]) handelt es sich im wesentlichen darum, die Lupinen mit der dreifachen Gewichtsmenge Wasser, dem pro Zentner Lupinen 10 Pfd. offizinellen Salmiakgeistes zugesetzt sind, 2 bis 3 Tage lang bei einer 13° C. nicht übersteigenden Temperatur quellen zu lassen. Hierauf folgt ein 7tägiges Auslaugen mit Wasser. Bei den oben erwähnten Versuchen ist das Soltsien'sche Verfahren in zwei Auslaugungsstadien, nach 7- und 10tägigem Auswaschen, geprüft worden. Die chemische Prüfung hat indessen gezeigt, dafs ein 7tägiges Auslaugen günstiger als ein 10tägiges ist, sofern im letzteren Falle mit dem Mehraufwand von Zeit und Arbeit nichts weiter erreicht wird, als eine stetig fortschreitende Entwertung des entbitterten Produktes infolge der Auflösung wertvoller Nährstoffe. Wahrscheinlich wird man sich mit einer noch kürzeren, vielleicht nur 5tägigen, Auslaugungszeit begnügen können.

Die Entbitterung nach Soltsien dauert also länger als diejenige nach Kellner; während man aber bei dieser eines Dampfkessels benötigt ist, läfst sich jene in jeder Wirtschaft mit den einfachsten Mitteln ausführen.

b) Analytische Notizen.

Meine Untersuchungen hatten sich auf 4 Objekte zu erstrecken:

1. nicht entbitterte Lupinen, 2. nach Kellner entbitterte, 3. nach Soltsien entbitterte und 7 Tage ausgewaschene, und 4. nach demselben Verfahren entbitterte, aber 10 Tage ausgewaschene Lupinen.

Aus dem eben angedeuteten Grunde lasse ich an dieser Stelle die Prüfung der Probe 4 fort und es sind mithin in der folgenden Be-

---

[1]) Landw. Jahrbücher IX (1880) p. 994. Vergl. auch Archiv d. Pharm. 1886 p. 900.

[2]) Die spezielle Vorschrift befindet sich in der zitierten Kühn'schen Arbeit.

trachtung unter den nach Soltsien entbitterten Lupinen nur solche zu verstehen, welche nach 3tägigem Quellen in ammoniakhaltigem Wasser 7 Tage lang mit reinem Wasser ausgelaugt worden sind.

Vorbereitung der Proben: Dieselben waren im landwirtschaftlichen Institute vorgetrocknet und geschroten worden. Von jeder Probe wurden nach sorgfältiger Mischung ca. 50 g mittels der Gewürzmühle gepulvert und die gesamte Menge durch ein feines Sieb gebracht.

Wasserbestimmung: 5 g dieses feinen Pulvers wurden in einem kleinen, der Nahrungsmittelanalyse dienenden Wassertrockenschranke bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Fettbestimmung: Die bei der Wasserbestimmung resultierende Trockensubstanz wurde abends mittels einer Papierhülse in den Soxhlet'schen Extraktionsapparat gebracht, blieb daselbst während der Nacht mit Äther in Berührung und wurde am andern Morgen noch 2 Stunden extrahiert. Unter Fettgehalt ist hier nur Ätherextraktgehalt zu verstehen.

Mineralstoffe: 1 g Substanz wurde in Rohasche von konstantem Gewicht verwandelt.

Cellulose: Die in den Papierhülsen sorgfältigst eingeschlossenen Rückstände von den Fettbestimmungen wurden nach der Henneberg-schen Methode mit 1,25proz. Schwefelsäure und dann mit 1,25proz. Kalilauge je $1/2$ Stunde, ebenso mit Wasser ausgekocht. Von der mit Alkohol und Aether gewaschenen und im Wassertrockenschranke getrockneten Cellulose ist der Aschengehalt in Abzug gebracht.

Stickstoffbestimmung: Dieselbe wurde nach der Kjeldahl-schen Methode ausgeführt.

Eiweifsbestimmung: Die Trennung der Eiweifsstoffe von den sonstigen Stickstoffverbindungen geschah nach Stutzer. 1 g Substanz wurde mit 100 ccm essigsaurem Alkohol extrahiert, der Rückstand mit Wasser unter Zusatz von Kupferoxydhydrat[1]) aufgekocht und der Stickstoff im unlöslichen Rückstande nach Kjeldahl bestimmt.

Den so ermittelten Stickstoffgehalt pflegt man bekanntlich durch Multiplikation mit 6,25 auf Eiweifs umzurechnen. Im vorliegenden Falle ist der Stickstoffgehalt durch Multiplikation mit 5,35 auf den,

---

[1]) Bereitet nach Fafsbender, Ber. d. d. chem. Ges. 13, p. 1821.

der Lupine eigentümlichen Eiweifskörper, des Conglutin, umgerechnet worden, welches nach Ritthausen 18,67 Proz. N enthält.

Alkaloidbestimmung: Die seither benutzten Methoden[1]) zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Lupinen erwiesen sich hier, wo es sich nur um minimale Reste jener Substanzen handelte, als unbrauchbar. In Ermangelung einer zuverlässigen Methode wurde der Entbitterungsgrad (s. w. u.) in einer für die Praxis ausreichenden Weise einfach durch Geschmacksprüfung ermittelt. Bemerkt man beim Zerkauen einiger Körner keinen bitteren Geschmack weiter, so ist der Entbitterungsgrad als genügend zu bezeichnen. Handelt es sich doch bei der Lupinenentbitterung im wesentlichen nur darum, die Bitterkeit der Körner zu beseitigen.

c) Analytische Resultate.

Dieselben befinden sich, auf Trockensubstanz bezogen, in der nachstehenden Tabelle. Die dort aufgeführten Zahlen bedeuten Prozente und repräsentieren Mittelwerte aus mindestens zwei gut übereinstimmenden Versuchen.

Bezeichnung der Proben	Fett	Stickstoff			Eiweifs (Conglutin)	Cellulose	Mineralstoffe	Stickstofffreie organ. Subst.
		überhaupt	als Eiweifs	als Nichteiweifs				
Nicht entbittert .	5,18	7,13	6,27	0,86	33,54	17,01	5,84	38,43
Nach Kellner entbittert	5,35	8,05	7,86	0,19	42,05	21,72	3,15	27,73
Nach Soltsien entbittert	6,14	8,26	7,36	0,90	39,37	21,01	4,01	29,47

Diese Zahlen zeigen als einfache und selbstverständliche Folge jedes auf Auslaugung beruhenden Entbitterungsverfahrens ein Sinken des Gehaltes an stickstofffreier organischer Substanz nebst Mineralstoffen und dementsprechend ein Steigen der ursprünglich vorhandenen Mengen an schwer- bezw. unlöslichen Bestandteilen, nämlich Fett, Eiweifs und Cellulose.

[1]) Vergl. G. Baumert, Chemiker-Zeit. 1884 No. 9 u. 12.

Obige Analysenresultate lassen aber nicht erkennen, ob bezw. welcher Verlust sich hinter dem relativ vermehrt erscheinenden Gehalte an wertvolleren Nährstoffen verbirgt.

Die zur Beurteilung eines Lupinenentbitterungsverfahrens sehr wichtige Frage nach dem dabei stattfindenden Verluste läfst sich auf folgendem Wege beantworten.

d) Methode der Verlustberechnung.

Dieselbe soll hier nur angedeutet und durch ein Beispiel erläutert werden.

Derjenige Bestandteil der Lupinenkörner, welcher von den hier in Betracht kommenden Entbitterungsmethoden nicht berührt wird, also seiner absoluten Menge nach unverändert bleibt, ist zweifellos der, welcher analytisch als Cellulose bestimmt wurde.

Zu dieser stehen die übrigen Bestandteile, sowohl in den nicht entbitterten, wie in den entbitterten Lupinen, in einem bestimmten Mengenverhältnisse.

Berechnet man nun unter Zugrundelegung des in den nicht entbitterten Lupinen vorliegenden Verhältnisses der Cellulose zum Eiweifs, zum Fett und zu den Mineralstoffen, wie viel von diesen letztgenannten Bestandteilen auf den analytisch ermittelten Cellulosegehalt der entbitterten Lupinen entfallen müfsten, so zeigt ein Vergleich der also berechneten mit den thatsächlich gefundenen Werten eine Differenz, welche uns innerhalb der unvermeidlichen Beobachtungsfehler über die Gröfse der durch die Entbitterung bewirkten Substanzverluste orientiert; z. B.: laut obiger Tabelle ist das Verhältnis des prozentischen Cellulose- zum Fettgehalte in den nicht entbitterten Lupinen 17,01 : 5,18; in den nach Kellner entbitterten Lupinen dagegen 21,72 : 5,35.

Da nach der Proportion: $17{,}01 : 5{,}18 = 21{,}72 : x$; $x = 6{,}61$, so müfsten die nach Kellner entbitterten Lupinen 6,61 Proz. Fett enthalten, wenn bei der Entbitterung kein Fett verloren gegangen wäre. Die nach Kellner entbitterten Lupinen enthalten aber thatsächlich nur 5,35 Proz. Fett; mithin beträgt die Differenz zwischen dem berechneten und dem gefundenen Fettgehalte, d. i. der Fettverlust bei der Entbitterung nach Kellner, 1,26 Proz.

e) Welcher Substanzverlust hat bei der Entbitterung stattgefunden und wie verteilt sich derselbe auf die einzelnen Nährstoffgruppen?

An der Hand obiger Rechnung ergibt sich der in der folgenden Tabelle verzeichnete Verlust an Eiweifs, Fett, Mineralwasserstoffen und stickstofffreien Extraktivsubstanzen.

Verlust an:	bei Entbitterung nach:	
	Kellner	Soltsien
Eiweifs	1,01 Proz.	2,04 Proz.
Fett	1,26 „	0,25 „
Mineralstoffen	4,30 „	3,20 „
Stickstofffreien Extraktivsubstanzen	21,35 „	18,01 „
Gesamtverlust	27,92 Proz.	23,50 Proz.

Diese Zahlen besagen, dafs der Gesamttrockensubstanzverlust der Lupinen bei der Entbitterung nach Kellner quantitativ gröfser (27,92 Proz.) als bei Soltsien ist (23,50 Proz.), dafs dagegen in Rücksicht auf die Qualität der gröfsere Verlust auf Seiten des Soltsienschen Verfahrens liegt; denn die verloren gehende Lupinensubstanz enthält bei der Entbitterung nach

Kellner:	Soltsien:	
3,62 Proz.	8,70 Proz.	Eiweifs,
4,38 „	1,06 „	Fett,
15,43 „	13,62 „	Mineralstoffe,
76,60 „	76,67 „	stickstofffreie organische Extraktivsubstanzen.

f) Welcher Entbitterungsgrad ist erzielt worden?

Wie schon oben (b) erwähnt, fehlt es zur Zeit an einer Methode, welche den Entbitterungsgrad in zuverlässiger Weise zahlenmäfsig festzustellen gestattet. Inzwischen mufs man sich mit einer für die Praxis überhaupt wohl ausreichenden Geschmacksprüfung begnügen, der zufolge in den nach Kellner und Soltsien entbitterten Lupinen keine Alkaloide mehr nachweisbar waren.

Zur chemischen Prüfung wurden je 100 g der entbitterten und gepulverten Körner mit Weingeist unter Zusatz einiger Tropfen ver-

dünnter Schwefelsäure in der Wärme extrahiert, der Verdunstungsrückstand in Wasser aufgenommen, filtriert und wieder eingedunstet. Es hinterblieb ein geringer, sowohl bitter schmeckender, als auch die allgemeinen Alkaloidreaktionen liefernder Rückstand.

Mithin war der Entbitterungsgrad in keinem Falle ein absoluter, aber nach der Geschmacksprüfung vollkommen ausreichender.

g) Das Verhältnis des Eiweifs-Stickstoffs zum Nichteiweifs-Stickstoff in den entbitterten und nicht entbitterten Lupinen.

Nach der oben (s. unt. c) mitgeteilten Tabelle der ursprünglichen analytischen Resultate ergaben die Bestimmungen der verschiedenen Verbindungsformen des Stickstoffs folgende Resultate:

	Stickstoff		
	überhaupt	als Eiweifs (Conglutin)	in Form sonstiger Verbindungen
Nicht entbitterte Lupinen	7,13	6,27	0,86
Nach Kellner entbitterte Lupinen	8,05	7,86	0,19
Nach Soltsien entbitterte Lupinen	8,26	7,36	0,90

Von 100 Teilen des Gesamtstickstoffs entfallen mithin:

in den	auf Eiweifs	auf sonstige Stickstoffverbindungen
nicht entbitterten Lupinen	87,94	12,06 [1]
nach Kellner entbitterten Lupinen	97,64	2,36
nach Soltsien entbitterten Lupinen . . .	89,10	10,90

Demnach werden den Lupinen bei der Entbitterung nach dem Kellner'schen Verfahren fast die gesamten nicht eiweifsartigen Stickstoffverbindungen entzogen, wogegen die nach Soltsien entbitterten Lupinen obigen Zahlen zufolge den gröfsten Teil ihrer nicht eiweifs-

[1]) Urich, Umlauft und E. Schulze fanden (Landwirtsch. Jahrbücher 1876) 86,16 Proz. Eiweifs und 13,84 Proz. sonstige Stickstoffverbindungen.

artigen Stickstoffverbindungen, zu denen ja auch die Alkaloide gehören, behalten zu haben scheinen. Und doch konstatierten wir oben einen, wenn auch nicht absoluten, so doch, wie bei Kellner, dem praktischen Bedürfnis entsprechenden Entbitterungsgrad?

Dieser Widerspruch wird gelöst durch die experimentell leicht zu erweisende Thatsache, dafs den aus dem Soltsien'schen Ammoniakverfahren hervorgegangenen entbitterten Lupinen geringe Mengen von Ammoniak anhaften, die sich durch die Blaufärbung eines feuchten roten Lackmuspapierstreifens zu erkennen geben, den man in einem Kolben über den im Wasserbade erhitzten Lupinen befestigt hat. Die leichte Nachweisbarkeit des Ammoniaks als solches deutet wohl zur Genüge darauf hin, dafs es sich hier nur um ein mechanisches Anhaften von Ammoniak, nicht aber um chemische Bindung handelt; der Lupinensamen reagiert bekanntlich stark sauer (s. die folgende Mitteilung).

h) Zur Beurteilung des Kellner'schen und Soltsien'schen Entbitterungsverfahrens.

Unter Verweisung auf die oben zitierte ausführliche Arbeit und das sowohl auf die vorstehende chemische Prüfung wie auch auf Fütterungsversuche gestützte Urteil des Herrn Geh. Reg.-Rats Kühn sei hier nur erwähnt, dafs die beiden in Rede stehenden Entbitterungsmethoden von Kellner und von Soltsien sich einander gleichwertig erwiesen haben und die Entbitterungsfrage in einer befriedigenden Weise lösen, da sie einen für die Praxis ausreichenden Entbitterungsgrad erzielen, ohne die Lupinenkörner in Bezug auf ihre wertvollen Nährstoffe zu entwerten und ohne die entbitterten Produkte nachteilig zu verändern.

Bei sich gegenseitig neutralisierenden kleinen Vorzügen und Mängeln bewirken beide Verfahren einen durchschnittlichen Substanzverlust von 25 Proz. In der jüngsten Zeit ist es Herrn Soltsien angeblich gelungen, auf eine noch nicht bekannt gegebene Weise jenen Verlust auf 14 Proz. herabzusetzen. Im Hinblick auf die mit der Entbitterung gleichzeitig anzustrebende Entgiftung[1]) der Lupinen bietet das Soltsien'sche Verfahren vermöge des alkalischen Charakters der Extraktionsflüssigkeit eine gröfsere Sicherheit gegen die Lupinosegefahr als die Kellner'sche Methode.

---

[1]) Vergl. meinen Artikel über das Ictrogen etc. in dem Arch. d. Pharm. 1886, Heft 2.

B. Über die chemischen Bestandteile des Lupinensamens.

Meine zeitweilige Beschäftigung mit den Lupinenalkaloiden und der Entbitterungsfrage veranlaſste mich, die betreffende Litteratur[1]) eingehender zu verfolgen, und da mir nun nach den letzten Publikationen von E. Schulze und Steiger in Zürich die ziemlich komplizierte Zusammensetzung, wenigstens des gelben Lupinensamens, im wesentlichen bekannt zu sein scheint, so sei es gestattet, die Resultate der seit etwa 30 Jahren über diesen Gegenstand erschienenen chemischen Arbeiten zu einem einheitlichen Bilde kurz zusammenzufassen.

a) Verschiedenheit des Samens verschiedener Lupinenarten und Varietäten.

Die Zusammensetzung des Samens verschiedener Lupinenarten[2]) zeigt schon in den Ergebnissen der allgemeinen Nahrungsmittelanalyse, bei der es sich doch nur um die Bestimmung physiologisch etwa gleichwertiger Substanzgruppen handelt, ganz wesentliche Verschiedenheiten. Dafür nur ein Beispiel[3]) in Bezug auf die bei uns vorwiegend in Betracht kommenden gelben (Lup. luteus) und blauen (Lup. angustifolius) Lupinen:

	Stickstoff-substanz	Fett	Asche	Holz-faser	Stickstofffreie Extraktivstoffe
Lup. luteus	**36,52**	4,92	4,04	14,04	**27,60**
Lup. angustifolius .	**25,37**	4,90	3,02	12,40	**41,68**

Bei weiterem Eingehen auf die chemischen Einzelbestandteile des Samens der einen oder anderen Lupinenart treten die Verschiedenheiten

[1]) Die Litteratur ist am Schluſs, nach den Autornamen geordnet, aufgeführt.

[2]) In der „Synopsis generis lupini, auctore Jacobo Georgio Agardh.“, Lundae MDCCCXXXV, sind 80 Arten erwähnt. Vergl. auch W. Kette, die Lupine als Feldfrucht. Thaerbibliothek; ferner C. Koch, Wochenschrift des Vereins zur Beförderung des Gartenbaues. 1881. No. 33 u. ff.

[3]) König, Chemie der Nahrungs- und Genuſsmittel, II., 373; obige Zahlen sind Mittelwerte von 14 bezw. 8 Analysen gelber und blauer Lupinen, bei einem durchschnittlichen Wassergehalt von 12,75 Proz.

noch schärfer hervor. So ist z. B. schon jetzt bestimmt erwiesen, dafs die gelben, blauen und weifsen Lupinen durchaus verschiedene Alkaloide enthalten, und es darf als wahrscheinlich angenommen werden, dafs für andere Lupinenarten und Varietäten der gleiche Fall zutrifft, mithin jede Art und Varietät besondere Alkaloide enthält. Hier bietet sich der Alkaloidforschung noch ein ergiebiges Feld.

Aus dem Gesagten geht auch hervor, dafs Analogieschlüsse, wie solche z. B. von Täuber und Hiller bei ihren Alkaloidbestimmungen von den Alkaloiden der gelben Lupine auf andere Lupinenarten gezogen zu haben scheinen, unzulässig sind, und dafs ein und dasselbe Entbitterungsverfahren nicht a priori für verschiedene Lupinenarten gleich brauchbar sein mufs. Am besten sind, wie schon angedeutet, zur Zeit die Bestandteile des Samens der gelben Lupine bekannt, die deshalb mit wenigen besonders hervorgehobenen Ausnahmen Gegenstand der folgenden Betrachtungen sind.

b) Säuren des Lupinensamens.

Der wässerige Auszug des Lupinensamens zeigt eine stark saure Reaktion, als deren Ursache Ritthausen Äpfelsäure und Oxalsäure bezw. deren saure Salze (wahrscheinlich der Alkaloide) nachwies. Beyer konstatierte die Anwesenheit von Citronensäure. Nach E. Schulze, Urich und Umlauft besteht die Hauptmenge der Säure aus Citronensäure mit untergeordneten Mengen von Äpfelsäure, während Oxalsäure nicht gefunden wurde. Der Gesamtgehalt der beiden ersteren Säuren beträgt zusammen 1,92 Proz. der Samentrockensubstanz. Die Acidität der Körner ist bei der blauen Lupine geringer als bei der gelben.

c) Fette und ätherisches Öl; Lecithin und Cholesterin.

Der Fettgehalt, d. h. die Summe der durch Äther extrahierbaren Bestandteile, beträgt durchschnittlich 5 Proz. der luftrockenen Samen und scheint, wenigstens bei blauen und gelben Lupinen, nicht wesentlich zu differieren.

Neben dem durch Äther extrahierbaren goldgelben und flüssigen Fette, welches von Ludwig als ein orangegelbes, nicht bitter, aber kratzend schmeckendes, sehr konsistentes fettes Öl bezeichnet wird, fand Beyer noch einen, in warmem Alkohol löslichen „wachsartigen“ Bestandteil auf. Beide Fette sind phosphorhaltig und besitzen folgende Elementarzusammensetzung:

	Beyer. Flüssiges Fett:	Beyer. Festes Fett:	König.[1] Lupinenfett:
C	75,700	72,68	75,94
H	11,350	10,84	11,59
P	0,098	1,56	
O	12,852	14,92	12,47

Der Lupinensamen soll auch ein ätherisches Öl enthalten.

Das phosphorhaltige, wachsartige Fett steht jedenfalls in naher Beziehung zu der von Schulze und Barbieri in Lupinenkeimlingen nachgewiesenen lecithinartigen Substanz, welche aufser Phosphor auch Stickstoff enthielt.

Bringt man gepulverte Lupinen mit konzentrierter Schwefelsäure in Berührung, so tritt Rotfärbung ein; dieselbe rührt von Cholesterin her, welches nach den Angaben der soeben genannten Forscher zwar in Bezug auf Krystallform und Krystallwassergehalt mit dem gewöhnlichen Cholesterin übereinstimmt, aber statt wie dieses bei 145° C., schon bei 136 bis 137° C. schmilzt. Auch sonst sind noch Unterschiede vorhanden.

Bestimmt verschieden vom Cholesterin der Samen, wie vom gewöhnlichen Cholesterin, scheint das Caulosterin der Lupinenwurzel zu sein, obwohl es die bekannte Reaktion mit Schwefelsäure und Chloroform liefert.

Die Unterschiede sind folgende:

	Cholesterin aus dem Samen:	Caulosterin aus der Wurzel:
Schmelzpunkt	136—137° C.	158—159° C.
Spez. Drehung $(\alpha)D$	—36,4	—49,6

Der relative Cholesteringehalt verschiedener Teile der Lupinenpflanze betrug:

	a	b
Ungekeimter Samen . . .	0,152	0,135
Keimlinge	0,306	0,324
Cotyledonen	0,392	0,391
Übrige Teile	0,227	0,258

---

[1]) Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel II, p. 325.

d) Kohlehydrate.

Über die zu den Kohlehydraten gehörigen Bestandteile des Lupinensamens herrschte bis in die jüngste Zeit hinein vollständige Dunkelheit. Das Vorhandensein von Stärke und Zucker ist bald behauptet, bald geleugnet worden; die letztere Behauptung hat sich als die richtige erwiesen, und es enthält demnach z. B. nach Ludwig der Lupinensamen weder Stärke noch Inulin. Nicht minder sicher ist, dafs diejenigen, welche in den Lupinen Zucker (Glykose oder auch Rohrzucker) nachgewiesen haben wollten, Umwandlungs- bezw. Zersetzungsprodukte anderer Lupinenbestandteile isoliert hatten. Nach den älteren Beobachtungen von Beyer, Eichhorn und Siewert enthalten die Lupinen einen eigentümlichen dextrinartigen, auch als Gummi bezeichneten Körper, welcher den polarisierten Lichtstrahl stark nach rechts ablenkt und bei Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren in einen, Fehling'sche Lösung reduzierenden Zucker umgewandelt wird.

Dieser fragliche Stoff ist neuerdings von Steiger rein dargestellt und als ein weifses hygroskopisches Pulver beschrieben worden, welches in Wasser leicht, in Alkohol und Äther schwer bezw. unlöslich ist und die Zusammensetzung $C^6H^{10}O^5$ besitzt. Seine wässerige Lösung wird durch Jod nicht gefärbt, von Diastase wird es nicht verändert, bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Schleimsäure und bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid nimmt es auf dem Wege der Substitution drei Acetylgruppen auf. Das Umwandlungsprodukt dieses Kohlehydrats durch Säuren ist indessen nicht die Glykose, sondern identisch mit der Galaktose aus Milchzucker. Auf Grund dieses Verhaltens wurde das Kohlehydrat aus Lup. luteus als Galaktan bezeichnet und als β-Verbindung von der Müntz'schen Galaktine (α-Galaktan) aus der Luzerne unterschieden.

Neben diesem, wie erwähnt, in Wasser löslichen β-Galaktan fanden E. Schulze und Steiger in derselben Lupinenart noch eine in Wasser unlösliche, beim Kochen mit Säuren aber gleichfalls in Galaktose übergehende Substanz. Die Menge dieses, Paragalaktin benannten Kohlehydrats beträgt 19 bis 20 Proz. vom Gewichte der ganzen Körner; es besitzt ebenfalls die Formel $C^6H^{10}O^5$ und liefert, wie das β-Galaktan, eine Triacetylverbindung, die sich bei 225° C., ohne zu schmelzen, zersetzt, während diejenige des β-Galaktans bei 101 bis 102° C. schmilzt.

Aufser den erwähnten Kohlehydraten enthält der Lupinensamen natürlich auch noch Cellulose oder Holzfaser, und zwar Lup. angustifol. ca. 12 Proz., Lup. luteus ca. 14 Proz.

e) Eiweifsstoffe.

Der wertvollste Bestandteil des Lupinensamens ist das Eiweifs, welches nach Ritthausen der Hauptmenge nach aus Conglutin besteht, neben welchem sich geringere Mengen von Legumin, sowie auch etwas Pflanzenalbumin finden. Conglutin und Legumin lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Salzlösungen unterscheiden; das erstere enthält 18,67 Proz. N, das letztere 17,41 Proz. N.

Das Conglutin ist ein weifses, in kaltem und heifsem Wasser wenig, in alkalischen und sauren Flüssigkeiten leichter lösliches Pulver.

Vom Gesamtstickstoff des Lupinensamens entfallen nach Schulze, Urich und Umlauft 86,16 Proz. auf Eiweifs, 13,84 Proz. auf andere Stickstoffverbindungen. Die vorstehend mitgeteilte Untersuchung ergab in dieser Beziehung ein Verhältnis von 87,94 Proz. Eiweifs zu 12,06 Proz. Nichteiweifs.

f) Lupinenalkaloide.

Alle Lupinenarten und Varietäten enthalten wahrscheinlich verschiedene Alkaloide, deren Gehalt nach Täuber und Hiller zwischen 0,04 Proz. und 0,81 Proz. schwankt und bei Lup. luteus am gröfsten ist (0,65 bis 0,81 Proz.).

Nach meinen Untersuchungen enthält die gelbe Lupine das krystallisierende Lupinin $C^{21}H^{40}N^2O^2$ und das flüssige Lupinidin $C^8H^{15}N$.[1])

In der blauen Lupine ist bis jetzt nur ein und zwar flüssiges Alkaloid von Hagen näher untersucht und als Lupanin bezeichnet worden; seine Zusammensetzung ist $C^{15}H^{25}N^2O$; es ist in Mengen von 0,22 Proz. in dem Samen enthalten.

Ein wiederum verschiedenes Alkaloid wurde von Campani aus dem Samen von Lupinus albus isolirt.

---

[1]) Die seit einiger Zeit im H. Trommsdorff'schen Preisverzeichnis angeführten Präparate Lupinin puriss. und Lupinidin sulfuric. tragen die nähere Bezeichnung „n. Ritthausen", sind aber, wie mir die Firma vor einiger Zeit auf eine bezügliche Anfrage schrieb, die nach meinen Angaben dargestellten Präparate.

g) Sonstige Stickstoffverbindungen.

Die hierher gehörigen Gruppen der amidartigen Verbindungen, bezw. der Amidosäuren, treten im Lupinensamen sehr zurück. Jedenfalls ist es noch nicht gelungen, einen dieser Stoffe aus dem ungekeimten Samen zu isolieren. Dagegen werden bei der Keimung infolge der Eiweifszersetzung eine ganze Reihe stickstoffhaltiger Substanzen gebildet, unter denen von Schulze und Barbieri, sowie Schulze und Steiger seither konstatiert wurden: Asparagin, das Hauptspaltungsprodukt, ferner Phenylamidopropionsäure,[1]) Amidovaleriansäure, Leucin, Tyrosin, Xanthin, Hypoxanthin, das oben bereits erwähnte Lecithin, Peptone und Arginin $C^6H^{14}N^4O^2$, eine dem Kreatinin ähnliche Base, welche gut krystallisierende Verbindungen liefert. Auch Cholin wurde nachgewiesen.

h) Das Glykosid aus Lup. luteus.

Im Samen der gelben Lupine entdeckten E. Schulze und Barbieri ein neues Glykosid $C^{29}H^{32}O^{16}$, von ihnen Lupinin benannt, von E. Schmidt in seinem Lehrbuche der pharm. Chemie zum Unterschiede von dem gleichnamigen Alkaloide zweckmäfsig als Lupiniin bezeichnet. Es krystallisiert in feinen Nadeln, löst sich in alkalischen Flüssigkeiten mit gelber Farbe und spaltet sich bei Behandlung mit Säuren unter Aufnahme von 2 Mol. H^2O in Lupigenin $C^{17}H^{12}O^6$ und Glykose. Diese Spaltung vollzieht sich auch schon unter der Einwirkung heifsen Wassers. Hieraus erklären sich wohl zum Teil die oben erwähnten Angaben über das Vorkommen von Zucker im Lupinensamen.

i) Ictrogen und Lupinotoxin.

Beide Namen, der erstere von J. Kühn, der zweite von C. Arnold herrührend, bezeichnen das nur in seinen Wirkungen bekannte Lupinosegift. Dasselbe tritt nur unter bestimmten Verhältnissen auf, wird durch Erhitzen mit Wasser unter Druck unwirksam und löst sich in Wasser und alkalischen Flüssigkeiten mehr oder minder leicht auf.

k) Mineralstoffe.

In Bezug auf diese Bestandteile des Lupinensamens sei auf Ludwig's Mitteilung verwiesen (s. u. Litteratur).

---

[1]) Identisch mit Erlenmeyer's und Lipp's Phenylalanin.

Litteratur über Bestandteile des Lupinensamens.

Arnold, C., Das in gewissen Lupinen vorkommende Gift. Repertorium der analytischen Chemie. 3. 180.

Baumert, G., Das Lupinin. Landwirtsch. Vers.-Stat. 27. 16.

— Untersuchungen über den flüssigen Teil der Alkaloide von Lupinus luteus. Ebenda 30. 295 u. 31. 139.

— Das Lupinidin aus Lupinus luteus. Liebig's Annalen 225. 365.

— Zur quantitativen Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Lupinen. Chemiker-Zeitung 8. No. 9 u. 12.

Beyer, A., Über die Keimung der gelben Lupine. Landw. Vers.-Stat. 1867. 168.

— Über den Bitterstoff der gelben Lupine. Ebenda 1868. 518.

— Über einige Bestandteile des gelben Lupinensamens. Ebenda 14. (1871) 161.

Campani, G., Sul principio venefico dei semi Lupino commune (Lupinus albus). Firenze 1881.

Cassola, Bemerkung über das Lupinin. Liebig's Annalen 13. 308.

Eichhorn, Untersuchung blauer und gelber Lupinen auf Lupinin. Monatsschrift der pommersch. ökonom. Gesellsch. 1861. 16.

— Über das Lupinin. Landw. Vers.-Stat. 1867. 272.

Hagen, M., Über das Lupanin, ein Alkaloid aus der blauen Lupine. Liebig's Annalen 230. 367.

Hiller, Über den Alkaloidgehalt verschiedener Lupinenarten und Varietäten. Landw. Vers.-Stat. 31. 336.

Kühn, J., u. Liebscher, G., Untersuchungen über die Lupinenkrankheit der Schafe. Berichte aus dem landwirtschaftlichen Institut der Universität Halle. Heft 2.

Ludwig, H., Über die Bestandteile des Samens der gelben Lupine. Arch. d. Pharm. [3] 1. 494. (1872.)

Reinsch, Über einen Bitterstoff der Samen von verschiedenen Lupinus-Arten. Jahrb. f. prakt. Chemie 18. 37.

Ritthausen, Über die Säuren des Samens der gelben Lupinen. Journ. f. prakt. Chemie 110. 339.

— Über das Pflanzencaseïn oder Legumin: Die Proteïnstoffe der Mandeln, gelben und blauen Lupinen. Ebenda 103. 79.

— Über das Verhalten des Conglutins aus Lupinensamen zu Salzlösungen. Ebenda [2] 24. 221 u. 26. 422.

Schulz, Hugo C. E., Über die Alkaloide von Lupinus luteus. Landw. Jahrbücher 1879. 37.

Schulze, E., Über Zersetzung und Neubildung von Eiweifsstoffen in Lupinenkeimlingen. Ebenda 1878. 411.

— Cholin in Keimpflanzen. Zeitschr. f. physiol. Chemie 11. 365.

— u. Barbieri, Über ein neues Glykosid, Bestandteil von Lupinus luteus. Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 11. 2200 und Landw. Vers.-Stat. 24. 2.

Schulze, E. u. Barbieri, Zur Kenntnis der Cholesterine. Journ. f. prakt. Chemie 25. 159.
— u. — Über Phenylamidopropionsäure, Amidovaleriansäure und einige andere stickstoffhaltige Bestandteile der Keimlinge von Lupinus luteus. Ebenda 27. 337.
— u. Bofshard, Zur Kenntnis des Vorkommens von Allantoin, Asparagin, Hypoxanthin und Guanin in den Pflanzen. Zeitschr. f. physiol. Chemie 9. 420.
— u. Nägeli, Zur Kenntnis der beim Eiweifszerfall entstehenden Phenylamidopropionsäure.
— u. Steiger, Über Paragalaktin. Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft 20. 290.
— u. — Über das Arginin. Zeitschr. f. physiol. Chemie 11. 43.
Siewert, Über die Alkaloide von Lupinus luteus. Landw. Vers.-Stat. 12. 306.
Steiger, Über das dextrinartige Kohlehydrat aus Lupinus luteus. Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft 19. 827.
Täuber, Über den Alkaloidgehalt verschiedener Lupinenarten und Varietäten. Landw. Vers.-Stat. 29. 451.

Natrium chloratum purum.

Von Apotheker Dr. W. Kubel.

Das von mir aus verschiedenen Handlungen bezogene Natrium chloratum purum entsprach bisher nicht immer den Anforderungen der Pharmakopöe, recht oft enthielt es mehr wie Spuren Magnesiumchlorid. Dabei ist das Salz gewöhnlich grob krystallisiert, so dafs dasselbe vor seiner Verwendung zu Karlsbadersalz mit Vermeidung eiserner Gefäfse fein zerrieben werden mufs, immerhin eine lästige Arbeit.

Vor einiger Zeit bekam ich ein Salz, welches nur Spuren von Magnesiumchlorid enthielt, jedoch machte sich bei dem damit hergestellten Karlsbadersalz bald ein auffallend starker Ammoniakgeruch bemerkbar, und es liefs sich leicht nachweisen, dafs das Kochsalz die Ursache desselben war, es enthielt Ammoniumchlorid. Ob dieses dem Salz zufällig beigemischt oder vielleicht beim Reinigungsprozesse in dasselbe gelangt war, durch Versetzen der unreinen Kochsalzlösung mit Ammoniak zur Entfernung der gröfsten Menge der Magnesia, liefs sich nicht feststellen. Bei früheren Versuchen wurde von mir mehrfach als ein sehr reines Chlornatrium Steinsalz in klaren Stücken benutzt.

Dasselbe würde sich gewifs in feingemahlenem Zustande, nötigenfalls nach dem Auflösen und Eindampfen der klaren Lösung, sehr gut für unsere Zwecke eignen. Jedenfalls möchte es sich empfehlen, das Natrium chloratum purum nur in feingepulvertem Zustande in den Handel zu bringen.

Über Ipecacuanha.

Von A. Tschirch und Franz Lüdtke.

Die nachstehende Arbeit verfolgt den Zweck, in die zahlreichen Ipecacuanhen des Handels und der Sammlungen Ordnung und System zu bringen und eine Diagnose aufzustellen, welche die echte von den falschen Ipecacuanhen leicht und bestimmt zu unterscheiden ermöglicht. Beides ist gelungen. Schon auf rein anatomischem Wege — noch besser aber unter Zuhilfenahme der morphologischen Kennzeichen — gelingt es leicht, die einzelnen Sorten mit gemeinsamen Merkmalen zu vereinigen. (Siehe die Tabelle auf S. 442.) Zieht man alsdann noch den chemischen Nachweis des Emetins zur weiteren Charakterisierung herbei,[1] so gelangt man zu dem Resultate, welches wir der Arbeit voranstellen möchten:

> Eine echte, in arzneilichen Gebrauch zu nehmende Ipecacuanha mufs eine graubraune Farbe besitzen und darf weder Gefäfse und Markstrahlen im Holzkörper, noch Steinzellen in der Rinde enthalten, besitzt vielmehr im Holzkörper neben echten Tracheïden nur gefäfsartige Tracheïden mit seitlichen Durchbrechungen. In der Rinde ist Stärke und Kalkoxalat (in Form von Raphidenbündeln) reichlich, Inulin niemals zu finden. Schon die kleinste Menge des Pulvers mufs deutliche Emetinreaktion geben.

---

[1]) Das Emetin wurde in folgender Weise nachgewiesen: 0,5 g der möglichst fein gepulverten Wurzel wurde mit 2,5 ccm reiner Salzsäure von 1,12 spez. Gewicht in einem Reagiercylinder kräftig geschüttelt und nach einer Stunde filtriert. Zu einigen Tropfen des Filtrates wurde alsdann (am besten auf der inneren Fläche eines Tiegeldeckels) ein Körnchen Chlorkalk gegeben, worauf alsbald die charakteristische Rotfärbung eintrat.

Wir lassen nun zunächst die Beschreibung der einzelnen Sorten folgen und schicken eine Tabelle voraus, welche dieselben nach anatomischen und chemischen Merkmalen klassifiziert. Die innerhalb der einzelnen Abteilungen zu besonderen Gruppen vereinigten Sorten sind morphologisch identisch oder doch einander sehr ähnlich.

I. Gruppe. Der Holzkörper enthält nur Tracheïden, keine Gefäfse.

A. Emetinhaltige Wurzeln:

49.[1] Rad. Ipecac. officinal.
76. Rad. Ipecac. brasiliensis (südamerikanische Ausstellung 1886), identisch mit der officinellen.
70. Ipécac. gris-rosé, alte franz. Sammlung (Flückiger).

---

60. Rad. Ipecac. nigra, Rio (Gehe & Co.).

---

71. Psychotria, alte franz. Sammlung (Flückiger).

B. Emetinfreie Wurzeln:

55. Falsche Ipecacuanha, Maracaibo, 1883 (Gehe & Co.).
59. Rad. Ipecac. undulata, Cartagena (Gehe & Co.).
63. Rad. Ipecac. griseo-ferruginea (Gehe & Co.).

---

58. Rad. Ipecac. grisea, Para (Gehe & Co.).
79. Raiz. Ipecac., Parahyba do Norte, Brasilien (südameri kanische Ausstellung 1886).
64. Faux Ipécac., alte franz. Sammlung (Flückiger).

---

69. Psychotria emetica (Flückiger).

---

72. Psychotria emetica, gesammelt von Dr. Triana, École de Pharm. Paris, Sept. 1872 (Flückiger).
73. Psychotria emetica, gesammelt von Dr. Posada, École de Pharm. Paris, 1872 (Flückiger).
74. Ipécac. violet de Dorvault von Psychotria emetica, École de Pharm. Paris, Sept. 1872 (Flückiger).

II. Gruppe. Der Holzkörper enthält Gefäfse. Emetin fehlt.

A. Rinde ohne Steinzellengruppen:

a) In der Rinde keine Farbstoffzellen.

50. Rad. Ipecac. farinosa.
53. Rad. Ipecac. Tapogomea, São Paulo, Brasilien (Gehe & Co.).

---

[1] Die Nummern beziehen sich auf die Tschirch'sche Sammlung, die in Klammern beigesetzten Namen auf die Herkunft. Besonders der stets hilfbereiten Liebenswürdigkeit der Herren Prof. Flückiger und Gehe & Co. verdanke ich wieder reichliches Material. T.

67. Psychotria (β) — (Flückiger).
75 b. Ipecac. II, São Paulo, Poaya de flor vermello (Flückiger).

---

75 a. Ipecac. II, São Paulo, Poaya de flor vermello (Flückiger).
78. Ipecac. I, São Paulo, Poaya de flor azul. (südamerikanische Ausstellung 1886).

---

57. Rad. Ipecac. „Nebensorte I", 1880 (Gehe & Co.).
62. Rad. Ipecac. „Nebensorte II", 1880 (Gehe & Co.).
61. Rad. Ipecac. Cartago, Costa Rica (Gehe & Co.).
65. Ipecac. Costa Rica (Flückiger).

---

77. Ipecac. branca (Viola littoralis et diandra) — (südamerikanische Ausstellung 1886).

---

b) In der Rinde sind Farbstoffzellen vorhanden.
51. Rad. Ipecac. nigra s. striatae.

B. Rinde mit Steinzellengruppen:
56. Ipecac. St. Vincent, 1879 (Gehe & Co.).

---

81. Rad. Ipecac. americana, Euphorbia Ipecac. (südamerikanische Ausstellung 1886).

C. Inulinführende Wurzeln:
52. Rad. Ipecac. lignos.
80. Ipecac. branca (Poaya branca), Brasilien (südamerikanische Ausstellung 1886).

---

54. Rad. Ipecac. ceara, 1874 (Gehe & Co.).

Die officinelle Ipecacuanha von Cephaëlis Ipecacuanha.[1])

(Psychotria Ipecacuanha.)

Anatomie. Die Wurzel von Cephaëlis Ipecacuanha besitzt einen mehrreihigen Kork.

---

[1]) Angaben über die Anatomie der Ipecacuanha finden sich in Flückiger's Pharmakognosie, Vogl's Kommentar z. österreich. Pharmakopöe, Flückiger und Hanbury, Histoire des drogues und in Wigand's und Marmé's Pharmokognosien. Eine eingehende, namentlich die morphologischen Verhältnisse berücksichtigende Studie der Ipecacuanha gab A. Meyer im Arch. d. Pharm. 1883, S. 721.

Das darunter liegende Rindengewebe ist ein relativ starkwandiges, fast lückenlos anschliefsendes Parenchym, welches reichlich Stärke enthält und in welchem zahlreiche, in der Axe des Organes gestreckte Zellen liegen, von denen jede ein Bündel Kalkoxalatraphiden führt.

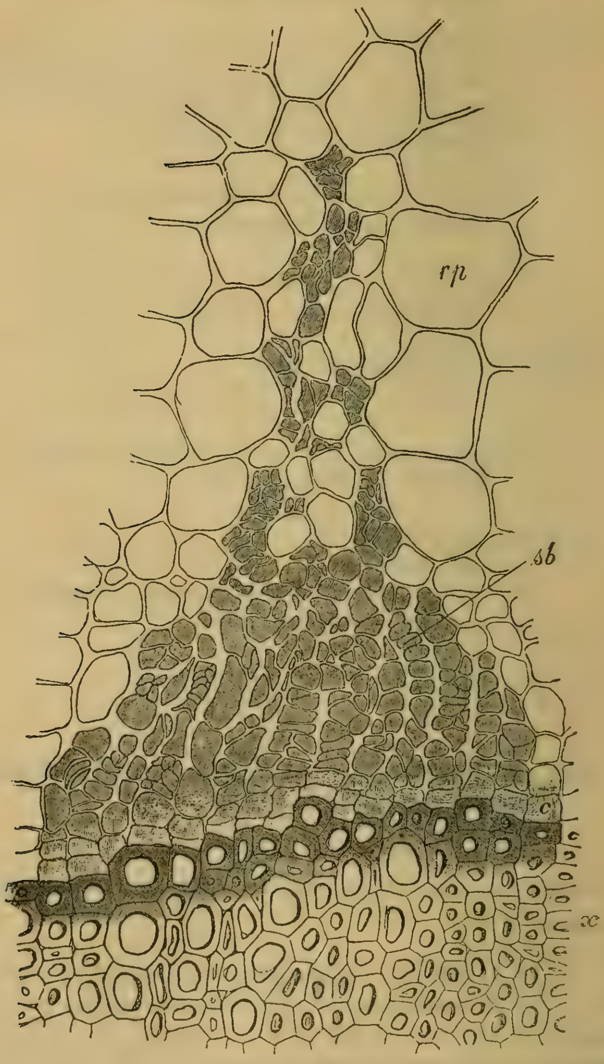


Fig. 1. Aus dem Querschnitt der Rad. Ipecac. officinal.
x Holzteil, sb Siebteil, rp Rindenparenchym.

Nach innen zu wird das Rindengewebe kleinzelliger und es springen von der undeutlichen, meist nur einreihigen Cambiumzone aus viele aus zahlreichen Zellen bestehende Siebbündel keilförmig in die Rinde ein. Die Zellen dieser Siebbündel sind zum Teil sehr zartwandig zum

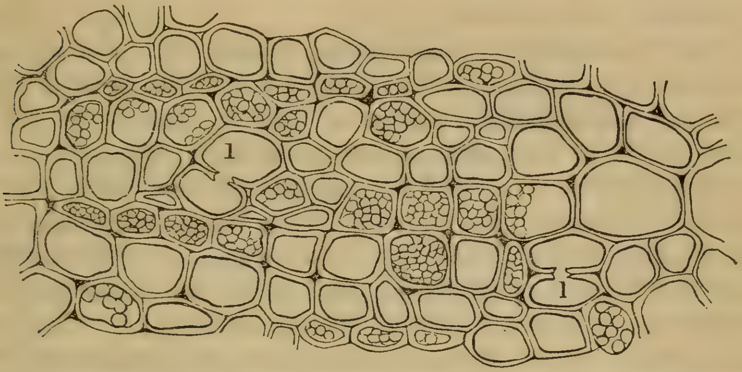


Fig. 2. Aus dem Querschnitt von Rad. Ipecac. officinal.
Stärkeführende Tracheïden (Ersatzfasern), 1 gefäſsartige Tracheïden.

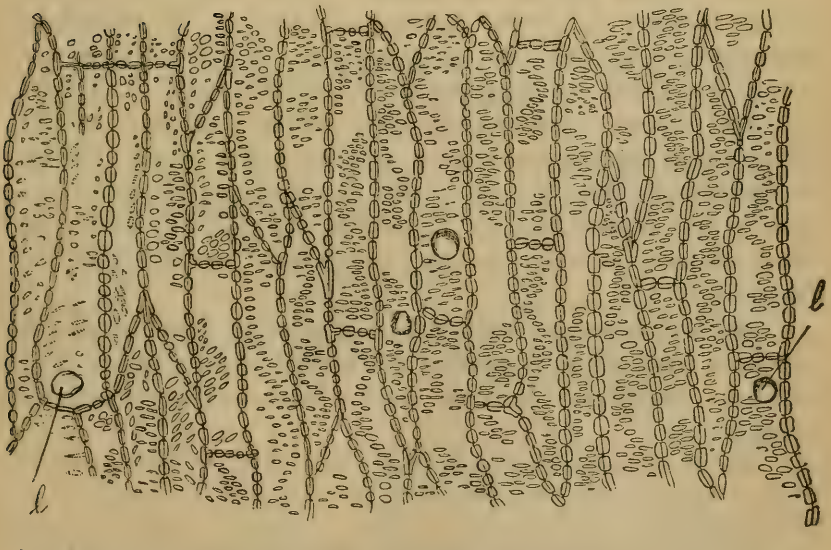


Fig. 3. Ipecacuanha, Tang. Längsschnitt.
Tracheïden, l Löcher in der Wand gefäſsartiger Tracheïden.

Teil auffallend stark verdickt (Fig. 1), wie man es bei den Siebelementen zahlreicher Pflanzen findet. Die Verdickung ist auch hier meist auf die Radialwände beschränkt, so dafs bei einem radialen Längsschnitt die Siebelemente nur dünnwandig erscheinen. Die Siebröhren besitzen ein weites, das Cambiform ein sehr enges Lumen. Beide sind verhältnismäfsig wenig gestreckt.

Der Holzkörper ist sehr gleichförmig gebaut. Er besteht nur aus dickwandigen Tracheïden. Von diesen kommen zwei Formen vor: getüpfelte, prosenchymatisch zugespitzte, oder an einem bezw. beiden Enden abgestutzte Tracheïden, die sehr häufig Stärke führen, also wohl zu den sog. Ersatzfasern zu rechnen sind und meist etwas weitere, gleichfalls getüpfelte, aber an den Seitenwänden (besonders den Radialwänden) mittels runder-ovaler (auf Quer- und Längsschnitten deutlicher) Löcher[1]) durchbrochen, also mit einander communicierende, luftführende Tracheïden. Letztere kann man wohl gefäfsartige Tracheïden, niemals Gefäfse nennen; denn als charakteristisches Merkmal der Gefäfse ist stets die Perforation der Querwände anzusehen.

Die Tüpfel der Tracheïden sind meist behöft-spaltenförmig.

Markstrahlen sind nicht ausgebildet. Doch durchziehen den Holzkörper bisweilen in radialer Richtung schmale ein- bis zweireihige, stärkeführende Zellzüge, die im Querschnitte wie Markstrahlen aussehen. Die Breite der Tracheïden beträgt 10 bis 19 mik.

Die äufserste, unmittelbar an das Cambium grenzende, oft sehr unregelmäfsig vorspringende Reihe der Tracheïden besitzt oft gebräunte Wände (Fig. 1), die weiter nach innen zu liegende Reihe gelbe. Der braune Ring im Lupenbilde, der Holz von Rinde zu trennen scheint, ist nicht Cambium, sondern eben jene äufserste Reihe Tracheïden.

Die bald einfachen, bald zu zweien bezw. zu dreien zusammengesetzten Stärkekörner besitzen im Durchschnitt eine Gröfse von 5 bis 9,5 mik. Die Körner der Rinde weichen von denen der Tracheïden nicht ab.

Ein Mark fehlt der Wurzel ganz.

---

[1]) Dafs dies wirkliche Löcher sind, davon kann man sich aufs einfachste durch Tinktion mit Gentianaviolett bei tangentialen Längsschnitten überzeugen.

55. Falsche Ipecacuanha, Maracaibo, 1883 (Gehe & Co.).

Schwarzbraun, sehr fein gestreift, unregelmäfsig gekrümmt, ohne Querwülste. Durchmesser 3 bis 7 mm. Rinde braun, gleich dem Gesamtdurchmesser des gelben Holzes oder dicker. Konsistenz hornartig. Raphidenbündel sehr zahlreich, schon mit blofsem Auge als glänzende Punkte sichtbar.

Kork 5 bis 6 Zellenreihen breit. Zellen dünnwandig, braun gefärbt, tafelförmig.

Zellen der Mittelrinde grofs, polyëdrisch, dünnwandig. In vielen derselben Raphidenschläuche. Kein Amylum.

Innenrinde scharf differenziert mit deutlichen verdickten und oft obliterierten Siebbündeln.

Cambium einreihig.

Holzkörper fein strahlig, ohne Gefäfse.

Tracheïden mehrreihig getüpfelt, oft mit seitlicher Perforation (gefäfsartige Tracheïden), ebenfalls ohne Amylum.

Bei wenigen Exemplaren der Droge war ein Mark vorhanden, welches aus grofsen, regelmäfsigen, polyëdrischen, dünnwandigen Zellen bestand.

58. Rad. Ipecac. grisea, Para (Gehe & Co.).

2 bis 3 mm dick, ästig, hellgraubraun, fein gestreift, durch unregelmäfsige, unvollständige Wulste eingeschnürt. Nach oben und unten dünn werdend.

Kork ziemlich breit. Die braune, hornartige Rinde, welche sich leicht von dem hellgelben Holze ablösen läfst, ist gleich $^1/_4$ des Holzdurchmessers.

Die Korkschicht ist 5 bis 8 Zellenreihen breit. In den Zellen der Mittelrinde Raphiden in bestimmten Schläuchen, kein Amylum. Holzkörper ohne Gefäfse mit 1- bis 2reihigen, sehr undeutlich hervortretenden Markstrahlen.

59. Rad. Ipecac. undulata, Cartagena (Gehe & Co.).

Unregelmäfsig gekrümmt, mit vollständig ringförmigen, aber nur sehr schwachen Einschnürungen. Dunkelbraun mit feinen Längsstreifungen. Durchmesser 2 bis 3 mm. Rinde braun, gleich der Hälfte des gelben Holzkörpers, schwer von demselben ablösbar.

Die grofsen, derbwandigen, polyëdrischen Zellen der Mittelrinde mit Amylum erfüllt. Gröfse der Stärkekörner 7,5 μ. Nur sehr wenig Raphidenzellen vorhanden.

Innenrinde scharf abgegrenzt mit deutlichen Gruppen von Siebröhren und Cambiform.

Cambium einreihig.

Der Holzkörper besteht aus gefäfsartigen Tracheïden und Holzzellen, welche letztere Amylum enthalten. Markstrahlen deutlich; aber die Zellen derselben nicht different ausgebildet.

79. Raiz. Ipecac., Parahyba do Norte, Brasilien (südamerikanische Ausstellung).

Unregelmäfsig gekrümmt, mit ringförmigen Einschnürungen und Querrissen, welche den Holzkörper nicht erreichen. Aufsen bräunlich, mit feinen Längsstreifungen versehen. Die weifse Rinde läfst sich ohne Schwierigkeit von dem gelben Holzkörper abtrennen. Durchmesser 2 bis 4 mm. Rinde gleich $^1/_3$ des Radius.

In anatomischer Beziehung stimmt diese Wurzel mit der Rad. Ipecac. undulata [59] überein.

60. Rad. Ipecac. nigra, Rio (Gehe & Co.).

Wurmförmig gekrümmte Wurzelstücke mit unvollständig ringförmigen Wulsten, welche aber nicht bis zum Holzkörper eindringen. Rinde aufsen dunkelbraun, innen gelb, fest am Holzkörper haftend. Durchmesser der Wurzel gleich 5 mm. In den mehr oder weniger unregelmäfsig geformten Zellen der Mittelrinde Amylum. Gröfse der Stärkekörner 7,5 μ.

Innenrinde sehr collabiert.

Der Holzkörper besteht nur aus Holzzellen, von denen einige seitliche Perforation besitzen (gefäfsartige Tracheïden). Amylum nur in den Zellen ohne Perforation.

Markstrahlen schwach erkennbar.

70. Ipécac. gris-rosé, alte franz. Sammlung (Flückiger).

Wenig gekrümmte, gleichmäfsig dicke, graubraune Wurzelstücke von 3 bis 4 mm Durchmesser. Mit ringförmigen Einschnürungen versehen, welche mit einem bis zum Holzkörper reichenden Querrifs endigen, so dafs die Wurzel an solchen Stellen leicht der Quere nach zerbricht.

Die Rinde läfst sich leicht von dem hellbraunen Holzkörper ablösen. Durchmesser der Rinde ein wenig gröfser als der des Holzes.

In anatomischer Beziehung gleicht diese Wurzel der Rad. Ipecac. nigra [60], Rio (Gehe & Co.).

71. Psychotria, alte franz. Sammlung (Flückiger).

2 cm lange, 2 bis 4 mm dicke, walzenrunde Wurzelstücke. Aufsen hellbraun, auf der Oberfläche unregelmäfsig höckerig und runzelig zusammengeschrumpft. Nur sehr selten ist eine schwache Einschnürung sichtbar. Die Rinde ist durch eine schwarze Cambiumzone vom Holzkörper getrennt; beide haben ungefähr den gleichen Durchmesser und haften fest auf einander.

In anatomischer Beziehung gleicht die Wurzel der Rad. Ipecac. nigra [60], Rio (Gehe & Co.).

63. Rad. Ipecac. griseo-ferruginea (Gehe & Co.).

Wenig gekrümmt mit nur schwachen Einschnürungen. Aufsen schwarzbraun, Konsistenz holzig. Durchmesser 3 bis 4 mm; Rinde braun, gleich dem Durchmesser des gelblich weifsen Holzes.

Zellen der Mittelrinde parenchymatisch; zahlreiche derselben Raphidenschläuche führend.

Kein Amylum.

Innenrinde collabiert.

Der Holzkörper besteht nur aus Tracheïden. Dieselben sind entweder spindelförmig mit seitlichen Perforationen oder kürzer ohne Amylum mit stark geneigten Querwänden.

69. Psychotria emetica (Flückiger).

3 bis 8 mm dicke Wurzelstücke von verschiedener Länge. Aufsen hellgraubraun, mit runzeliger zusammengeschrumpfter Oberfläche, welche nur sehr wenige Querrisse, aber keine Einschnürungen erblicken läfst. Durchmesser des Holzes doppelt so grofs, wie der der Rinde. Letztere fest am Holzkörper haftend.

Geschmack süfslich.

In anatomischer Beziehung stimmt diese Wurzel mit der Rad. Ipecac. griseo-ferruginea [63] (Gehe & Co.) überein.

64. Faux Ipécac., alte franz. Sammlung (Flückiger).

Kürzere oder längere wurmförmige Wurzelstücke, unregelmäfsig gebogen, ohne Einschnürungen, aber mit Längsfurchen versehen. Dunkelgraubraun. Rinde fest am Holzkörper haftend. Durchmesser 3 bis 5 mm. Rinde violett bis schwarz gleich dem Durchmesser des Holzkörpers. Querschnittsoberfläche der trockenen Wurzel hornartig, der eingeweichten klebrig.

In der Mittelrinde Raphidenzellen, kein Amylum. Innenrinde collabiert.

Holzkörper nur aus Tracheïden bestehend.

Perforationen der gefäfsartigen Tracheïden besonders zahlreich.

72. Wurzel der Psychotria emetica, gesammelt von Dr. Triana, École de Pharm. Paris, Sept. 1872.

3 bis 5 mm dicke Wurzelstücke, wenig ästig, aufsen hellgraubraun, mit runzèliger, zusammengeschrumpfter Oberfläche, ohne Querringelung, nur mit feinen Längsstreifen versehen. Die violett gefärbte Rinde umschliefst den hellgelben Holzkörper, beide von gleichem Durchmesser.

In anatomischer Beziehung gleicht diese Wurzel der Faux Ipécac. [64], alte französische Sammlung.

73. Psychotria emetica, gesammelt von Dr. Posada, École de Pharm. Paris, 1872 (Flückiger).

8 bis 10 cm dicke Wurzelstücke. Aufsen hellbraun mit runzeliger zusammengeschrumpfter Oberfläche ohne Querringelung, hier und da mit einem tiefen Querrifs versehen. Rinde, gleich der Hälfte des Radius, hornartig, fest am hellgelben Holzkörper haftend.

In anatomischer Beziehung gleicht diese Wurzel der Faux Ipécac. [64], alte französische Sammlung.

74. Ipécac. violet de Dorvault von Psychotria emetica, École de Pharm. Paris, Sept. 1872 (Flückiger).

3 bis 5 cm dicke, verschieden lange Wurzelstücke. Aufsen hellbraun mit längsrissiger, zusammengeschrumpfter Oberfläche. Nur in den unteren Teilen zeigen einige Exemplare wurmförmige Krümmungen und ganz seichte Einschnürungen. Rinde dunkelviolett, wachsartig, fest am Holzkörper haftend. Beide von gleichem Durchmesser.

In anatomischer Beziehung gleicht diese Wurzel der Faux Ipécac. [64], alte französische Sammlung.

50. Rad. Ipecac. farinosa (Stammpflanze: Richardsonia scabra St. H.).

2 bis 3 mm dick, verästelt, wurmförmig gekrümmt; aufsen bräunlich, ganz seicht ringförmig eingeschnürt. Rinde weifs, mehlig, stärkemehlreich, von dem Durchmesser des Holzes. Gröfse der Stärkekörner gleich 13,5 μ.

Zellen der Mittelrinde zartwandig, polyëdrisch, von Amylum strotzend. Nur in sehr wenigen sind Raphidenschläuche vorhanden. Elemente des Siebteiles collabiert.

Der Holzkörper enthält Gefäfse, Markstrahlen und Holzzellen. Gröfse der Gefäfse gleich 54 μ.

Geschmack schwach süfslich.

Die Wurzel der in Strafsburg kultivierten Richardsonia scabra stimmt morphologisch und anatomisch mit der oben beschriebenen überein.

53. Ipecac. Tapogomea, São Paulo, Brasilien (Gehe & Co.).

Hellbraun, bestäubt, wellig gebogen, nach oben verjüngt, mit wulstigen Querringelungen. Die weifse, mehlige Rinde gleich dem Durchmesser des gelblichen, hornartigen Holzes. Durchmesser der Wurzel 2 bis 5 mm.

Zellen der Mittelrinde grofs, polyëdrisch, von Stärkemehl strotzend. Gröfs der Stärkekörner gleich 13 μ. Nur in wenigen Zellen befinden sich Raphidenschläuche. Siebstränge der Innenrinde collabiert. Holzkörper mit Markstrahlen, Gefäfsen und Holzzellen. Gröfse der Gefäfse gleich 45 μ.

67. Psychotria (β) (Flückiger).

Ca. 2 bis 3 cm lange, 2 bis 3 mm dicke Wurzelstücke. Aufsen graubraun, mit feinen Längsstreifungen versehen. Die Einschnürungen sind breit und tief, so dafs die Wurzel dadurch kurz gegliedert erscheint. An den Enden ist der Holzkörper von der Rinde entblöfst. Letztere ist violett gefärbt und im Durchmesser doppelt so grofs als der Holzkörper.

In anatomischer Beziehung gleicht diese Wurzel der Ipecac. Tapogomea [53], São Paulo, Brasilien (Gehe & Co.).

75a. Ipecac. II, São Paulo, Poaya de flor Vermello (Flückiger).

Diese Droge besteht aus einem Gemenge zweier verschiedener Wurzeln, von denen die längere, dünnere, fein längsgestreifte unter 75b beschrieben wird. Die andere ist ca. 3 cm lang, 2 bis 3 mm dick, aufsen schwarzbraun, mit breiten, tiefen, bis auf den Holzkörper reichenden Einschnürungen, durch welche dieselbe gegliedert erscheint. Die schwach violett gefärbte Rinde ist ungefähr doppelt so breit als der Holzdurchmesser. Der Holzkörper ist hellgelb.

In anatomischer Beziehung stimmt diese Wurzel mit der Ipecac. Tapogomea [53], São Paulo, Brasilien (Gehe & Co.) überein.

77. Ipecac. branca (Viola littoralis et diandra) — aus Brasilien (südamerikanische Ausstellung 1886).

Ca. 1 dm lange, 2 bis 4 mm dicke, wurmförmig gekrümmte Wurzel. Aufsen rötlichbraun, fein bestäubt und sehr fein längsstreifig. Überall mit ringförmigen Einschnürungen und feinen Querrissen versehen, aus welchen die weifsglänzende Rinde hervorschimmert. Letzere leicht von dem gelben, porösen Holzkörper ablösbar. Beide von gleichem Durchmesser. In anatomischer Beziehung stimmt diese Wurzel mit der Ipecac. Tapogomea [53], São Paulo, Brasilien (Gehe & Co.), überein.

57. Rad. Ipecac. „Nebensorte I“, 1880 (Gehe & Co.).

Unregelmäfsig gekrümmt, ohne Querringelung, braun, runzelig. Durchmesser 5 bis 8 mm. Die braune Rinde ist leicht von dem gelben Holze abtrennbar.

Der Kork besteht aus regelmäfsigen, tafelförmigen Zellen und ist 6 bis 9 Zellenreihen breit. Zellen der Mittelrinde Stärke führend. Gröfse der Stärkekörner gleich 9 μ. In sehr vielen Zellen Raphidenschläuche. Innenrinde scharf getrennt, Zellen viel kleiner, mit zarten Wandungen, ebenfalls mit Amylum erfüllt. Holzkörper mit Markstrahlen, Gefäfsen und Holzzellen. Gröfse der Gefäfse gleich 18,9 μ.

62. Rad. Ipecac. „Nebensorte II“, 1880 (Gehe & Co.).

2 bis 3 mm dicke, ästige Wurzelstücke. Aufsen hellbraun, fein längsrissig, ohne Einschnürungen. Rinde fest mit dem Holzkörper verbunden. Beide von gleichem Durchmesser.

In anatomischer Beziehung stimmt diese Wurzel mit der der Rad. Ipecac. „Nebensorte I“ [57] überein.

61. Rad. Ipecac. Cartago, Costa Rica (Gehe & Co.).

Langgestreckte, 2 bis 4 mm dicke Wurzeln. Aufsen hellbraun, mit ringförmigen Einschnürungen. Sehr biegsam.

Durchmesser der Rinde halb so grofs wie der des Holzes.

Die Mittelrinde besteht aus grofsen, polyëdrischen Zellen, welche mit Amylum erfüllt sind. Gröfse der Stärkekörner gleich 9,5 μ.

Die Innenrinde besitzt nur geringe Ausdehnung. Zellen zartwandig, mit Amylum erfüllt.

Holzkörper mit einreihigen Markstrahlen, Gefäfsen und Holzzellen. Gröfse der Gefäfse gleich 27 μ.

65. Ipecac. Costa Rica, 1880 (Flückiger).

1 dm lange, 2 bis 3 mm dicke, ästige, wurmförmige, gekrümmte Wurzeln. Aufsen gelbweifs, glatt, durch mehr oder weniger tiefe Einschnürungen gegliedert, sehr biegsam. Rinde fast wachsartig, durchscheinend, weifs, fest am gelben Holzkörper haftend. Durchmesser der Rinde halb so grofs wie der des Holzes.

In anatomischer Beziehung gleicht diese Wurzel der Ipecac. Cartago [61], Costa Rica (Gehe & Co.).

78. Ipecac. I, São Paulo, Poaya de flor azul. (südamerikanische Ausstellung 1886).

1 dm lang, gerade 1 cm dick. In gewissen Abständen mit ringförmigen Einschnürungen, welche aber nicht bis zum Holzkörper vordringen. Hellbraun, fein längsgestreift. Rinde braun, gleich dem Durchmesser des porösen, gelben Holzkörpers. Konsistenz mehlig.

Zellen der Mittelrinde grofs, polyëdrisch, Stärke führend. Gröfse der Stärkekörner gleich 25 μ. Hier und da Raphidenzellen. Innenrinde scharf abgegrenzt, aus kleinen collabierten Zellen bestehend.

Holzkörper mit grofsen Gefäfsen. Gröfse derselben gleich 81 μ. Markstrahlen undeutlich.

75b. Ipecac. II, São Paulo, Poaya de flor vermello (Flückiger).

Diese Handelssorte besteht aus einem Gemisch zweier Wurzeln, welche schon morphologisch verschieden sind. Die eine ist lang gestreckt, ohne jede Querringelung, schwarzbraun, längsgestreift, biegsam. Die andere, viel kürzere, mit ablösbaren Querwülsten versehene, ist unter 75a beschrieben.

Rinde der ersteren aufserordentlich dünn, fest an dem grofsen porösen, schwarzbraunen Holzkörper haftend. Durchmesser 5 mm.

Mittelrinde aus mauerförmigem Parenchym, Stärke führend. Gröfse der Stärkekörner 8,1 μ. Zuweilen auch Zellen mit Raphidenschläuchen.

Innenrinde scharf abgegrenzt.

Holzkörper mit Markstrahlen und Gefäfsen. Gröfse der Gefäfse gleich 54 μ.

51. Rad. Ipecac. nigra s. striatae (Stammpflanze: Psychotria emetica Rich.).

3 bis 5 mm dick, walzenrund, gegliedert, bis auf das Holz eingeschnürt, schwarzbraun, längsgestreift. Rinde hornartig, innen bräunlich punktiert, fast dreimal dünner als das Holz, von dem sie durch einen dunklen Cambiumring getrennt ist. Holz braun, durch linienförmige Markstrahlen sternförmig gestreift, mit grofsen Gefäfsporen.

Zellen der Mittelrinde ohne Amylum, nur zerstreute Krystalldrusen und Einzelkrystalle.

Farbstoffzellen in regelmäfsigen Reihen.

Innenrinde deutlich differenziert.

Holzkörper mit Markstrahlen und Gefäfsen. Gröfse der Gefäfse gleich 45 μ.

54. Rad. Ipecac. ceara, 1874 (Gehe & Co.).

Ästig, 1 bis 2 mm dick, hellbraun, gerade, biegsam, mit zarten Längsstreifungen ohne Ringe. Konsistenz hornartig. Rinde hellgelb, gleich der Hälfte des Radius, sich schwer von dem strohgelben Holzkörper ablösend.

Zellen der Rinde ohne Amylum, ohne Raphidenschläuche, aber mit Inulinmassen. Beigemengt fand sich eine Wurzel, in deren Rinde Steinzellennester vorhanden waren.

Holzkörper mit Markstrahlen und Gefäfsen. Gröfse der Gefäfse gleich 30 μ.

56. Ipecac. St. Vincent, 1879 (Gehe & Co.).

Wurzeln zahlreich an einem wagerechten Wurzelstocke sitzend. 1 cm lang, 1 bis 2,5 mm dick. Hellbraun, platt, zuweilen knotig.

Rinde aufsen gelbbraun, sehr schmal, höchstens gleich $^1/_4$ des Radius, sich leicht von dem gelben, strahligen Holze ablösend.

Kork 1 bis 2 Zellenreihen breit. Parenchymzellen der Mittelrinde rundlich, derbwandig, mit einfachen oder zusammengesetzten Stärkekörnern erfüllt. Gröfse derselben gleich 5 bis 8 μ. Grofse Kalkoxalatkrystalldrusen zerstreut.

Innenrinde die Hälfte der gesamten Rinde ausmachend. Zellen kleiner, dünnwandig, ebenfalls Stärke führend.

Siebgruppen klein, keilförmig.

Gruppen von tangential gestreckten, grofsen Steinzellen an der Grenze von Mittel- und Innenrinde.

Holzkörper feinstrahlig, Markstrahlen scharf hervortretend, 1 bis 2 Zellenreihen breit. Weite der Gefäfse 20,5 μ.

81. **Rad. Ipecac. americana,** Euphorbia Ipecac. (südamerikanische Ausstellung 1886).

Ästig, wurmförmig gewunden, 5 bis 8 mm dick, braungelb, mit ringförmigen Einschnürungen, welche nicht bis zum Holzkörper vordringen. Rinde braun, gleich der Hälfte des Radius. Holzkörper gelb, strahlig, leicht in die einzelnen Holzstrahlen zerfallend.

Zellen der Mittelrinde grofs, polyëdrisch mit einfachen oder zusammengesetzten Stärkekörnern erfüllt. Gröfse derselben gleich 13,5 μ. Einzelkrystalle und Krystalldrusen von Kalkoxalat zahlreich und grofs.

Die kleinzellige Innenrinde ist von der grofszelligen Mittelrinde scharf getrennt. Die Zellen der letzteren haben braune Wände. Drusen in der Innenrinde viel seltener. In der Rinde einzelne, isolierte, oft gekrümmte Steinzellen zerstreut.

Holzkörper mit Markstrahlen und Gefäfsen. Weite der letzteren gleich 58,5 μ.

52. **Rad. Ipecac. lignos.** (Stammpflanze: Jonidium Ipecac. St. H.).

2 bis 8 mm dick, rund, wurmförmig gekrümmt, aufsen hellgelbbräunlich, dicht längsrunzelig, mit wenigen Querrissen oder Einschnürungen oder frei davon.

Eine weifse Rinde umgibt das hellgelbe, bisweilen exzentrische, poröse Holz. Mittelrinde aus unregelmäfsig geformten Parenchymzellen mit strahlig-krystallinischem Inhalt: Inulin.

Innenrinde, die Hälfte der gesamten Rinde ausmachend, aus engeren Zellen bestehend, mit zahlreichen, oft collabierten Siebbündeln.

Holzkörper mit einreihigen Markstrahlen und Gefäfsen. Weite derselben gleich 30 μ.

80. Ipecac. branca (Poaya branca), Brasilien (südamerikanische Ausstellung 1886).

2 bis 3 mm dicke, biegsame Wurzeln, aufsen hellbraun, mit zusammengeschrumpfter Oberfläche und schwachen, aber deutlichen Einschnürungen und Querrissen. Rinde weifs, fest am gelben porösen Holzkörper haftend, ihr Durchmesser gleich der Hälfte des Radius.

In anatomischer Beziehung stimmt diese Wurzel mit der von Ipecac. lignos. [52] überein.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Über krystallisierte Halogenquecksilbersalze. Im Anschlufs an die Arbeit Stromann's (Arch. Pharm. 26, 80) berichtet Sievers über die Darstellung von Mercurichlorid, Mercuribromid, Mercurochlorid und Mercurijodid durch Einwirkung der betreffenden Halogene auf Lösungen von Mercurinitrat resp. Mercuronitrat. Die Bildung erfolgt nach den Gleichungen:

$$Hg(NO_3)_2 + 2\,J_2\ (2\,Cl_2 \text{ resp. } 2\,Br_2) + 2\,H_2O = HgJ_2\ (HgCl_2 \text{ oder } HgBr_2) + 2\,HJO\ (HClO \text{ oder } HBrO) + 2\,HNO_3;$$

$$2\,Hg_2(NO_3)_2 + Cl_2 = Hg_2Cl_2 + 2\,Hg(NO_3)_2.$$

Die Angabe von Preuss, dafs bei der Einwirkung von Jod auf Mercurinitratlösung ein basisches Doppelsalz gebildet werde, ist nicht richtig. Die Reaktion verläuft vollständig nach obiger Gleichung. Es sind nunmehr sämtliche Halogenquecksilbersalze durch direkte Einwirkung der Halogene auf die Lösungen der beiden Nitrate des Quecksilbers dargestellt worden. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 647.)*

Untersuchungen über die Dampfdichte des Eisenchlorids bei verschiedenen Temperaturen. W. Grünewald und Victor Meyer veröffentlichen Untersuchungen über die Dampfdichte des Eisenchlorids, welche — ihre Unumstöfslichkeit vorausgesetzt — bezüglich der Wertigkeit des Eisens andere Anschauungen bedingen, als sie zur Zeit von den meisten Chemikern gehegt wurden.

Die Versuche wurden ausgeführt im Schwefeldampfe (448°), im Dampfe von Phosphorpentasulfid (518°), von Zinnchlorür (606°) und im Perrot'schen Ofen bei Temperaturen von etwa 750, 1050 und 1300°. Es ergab sich, dafs bei ersterer Temperatur das Eisenchlorid völlig unzersetzt verdampft, dafs aber schon bei dieser Temperatur seine Dichte **entschieden kleiner** ist, als dem Werte Fe_2Cl_6 entspricht.

Bei höheren Temperaturen geht dasselbe mehr und mehr in Chlorür über. Da aber die Vergasung im Schwefeldampfe nicht rasch genug vor sich geht, um Versuche bei noch niedrigerer Temperatur für die Molekulargewichtsbestimmung zulässig erscheinen zu lassen, so folgt, dafs eine Temperatur, bei der das Eisenchlorid die Formel Fe_2Cl_6 besitzt, nicht existiert, und dafs sein Molekulargewicht vom Beginn der Vergasung an kleiner, folglich $FeCl_3$ ist. Dies ist allerdings nur ein indirekter Beweis für diese Molekulargröfse, da ein direkter wegen des erwähnten Übergangs in Chlorür noch fehlt.

Victor Meyer bemerkt zum Schlufs gegenüber einer Angabe von Bonn und Louïse, welche aus ihren Dampfdichtebestimmungen des Aluminiumäthyls die Formel $Al_2(C_2H_5)_6$ ableiten, dafs er in Gemeinschaft mit Grünewald mit einer Untersuchung über die Dampfdichte des Aluminiummethyls beschäftigt ist, die schon jetzt mit Sicherheit ergeben hat, dafs Moleküle der Formel $Al_2(CH_3)_6$ bei keiner Temperatur existieren.

Sollten sich diese Untersuchungen als probehaltig erweisen — was bei Victor Meyer wohl im Vorhinein angenommen werden darf —, so wäre die jetzige Annahme von der Vierwertigkeit der Metalle der Eisengruppe nicht mehr haltbar. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 687.)*

Chlorstickstoff. Für den Chlorstickstoff wurde zwar ziemlich allgemein die Formel NCl_3 angenommen, jedoch hatte dieselbe bis jetzt eine sichere analytische Bestätigung noch nicht gefunden. Diese Lücke hat L. Gattermann ausgefüllt. Es ergab sich bei der Untersuchung dieses ebenso interessanten, wie gefährlichen Körpers, dafs der Chlorstickstoff, wie er durch Einwirkung von Chlor auf Salmiak entsteht, kein einheitlicher Körper, sondern ein mit den Umständen wechselndes Gemisch mehrerer verschieden hoch chlorierter Ammoniake ist. Zur Darstellung des reinen Perchlorstickstoffs wurde der rohe im Scheidetrichter mit Wasser ausgewaschen, bis aller Salmiak entfernt war. Auch das letzte Wasser wurde so weit entfernt, dafs der Chlorstickstoff nur noch mit wenigen Tropfen desselben überschichtet war. Der Scheidetrichter wurde dann in horizontaler Stellung befestigt, so dafs das Öl sich in dem Bauche desselben ausbreitete, und nun über dasselbe eine halbe Stunde lang ein mäfsig starker Chlorstrom geleitet.

Der Chlorstickstoff wurde nun völlig ausgewaschen, mit einem Stückchen staubfreiem, geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, indem er hiermit geschüttelt wurde, bis er völlig klar geworden war. — Der Chlorstickstoff erträgt diese, mit beträchtlicher Reibung verbundene Operation sehr wohl! — Der so erhaltene reine Chlorstickstoff gab bei der Analyse Zahlen, welche vollständig der Formel NCl_3 entsprechen.

G. macht darauf aufmerksam, dafs bei der Darstellung des Chlorstickstoffs direktes Sonnenlicht fernzuhalten ist, da es event. Explosion hervorruft. Zum Stadium der Einwirkung der Wärme auf den Chlorstickstoff wurden etwa 0,5 g in einem mit flüssigem Paraffin gefüllten Becherglase in einem dünnwandigen Röhrchen erhitzt und der Apparat aus einer Entfernung von etwa 5 m mit einem Fernrohre beobachtet. Bis 90^0 war keine Veränderung des Chlorstickstoffs zu bemerken, allein bei ungefähr 95^0 trat plötzlich eine heftige Explosion ein, wobei der ganze Apparat zertrümmert wurde. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 751.)*

Über pyrophosphorsaure Salze berichten G. von Knorre und E. Oppelt. Normale Pyrophosphate sind bereits in grofser Zahl bekannt und untersucht, von den sauren Pyrophosphaten dagegen nur wenige. Ein Doppelsalz der Formel $(Ca_2P_2O_7 + 2CaH_2P_2O_7) + 6H_2O$ er-

hielten die Verfasser beim Versetzen einer Lösung von saurem Natriumpyrophosphat mit einer solchen von Chlorcalcium. Das Doppelsalz krystallisiert aus. Kocht man dasselbe längere Zeit mit Wasser, so findet eine Zersetzung statt. Wäscht man den ungelösten Rückstand so lange mit siedendem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert, so hat derselbe im lufttrockenen Zustande die Zusammensetzung

$$CaH_2P_2O_7,\ Ca_2P_2O_7 + 3H_2O.$$

Versetzt man eine konzentrierte Lösung von saurem Natriumpyrophosphat mit Chlorstrontiumlösung, so erhält man eine Ausscheidung des Doppelsalzes $(2Sr_2P_2O_7 + SrH_2P_2O_7) + 6H_2O$.

Ein Baryumdoppelsalz der Formel $(Ba_2P_2O_7 + BaH_2P_2O_7) + 3H_2O$ erhält man durch Versetzen einer Lösung von saurem Natriumpyrophosphat (1 : 10) in der Kälte mit einer gleichstarken Chlorbaryumlösung als weifsen krystallinischen Niederschlag. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 769).*

Erdnufsöl. Nach Göfsmann und Scheven sollte das Erdnufsöl von den Säuren der Ölsäurereihe nur Hypogaeasäure $C_{16}H_{30}O_2$, nach Schröder neben dieser auch noch die gewöhnliche Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ enthalten. Nach L. Schön's Untersuchungen hat sich aber nun ergeben, dafs das Erdnufsöl von den Säuren der Ölsäurereihe **nur** Ölsäure enthält. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 878.)*

Bei der Untersuchung desselbon Öles fand ferner Ph. Kreiling, dafs es von den Fettsäuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ neben der von Göfsmann bereits nachgewiesenen Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ vom Schmelzpunkte 74,5° auch noch Lignocerinsäure $C_{24}H_{48}O_2$ vom Schmelzpunkte 81° enthält. Nach ungefährer Schätzung betrug die Menge der Arachinsäure ungefähr das Vierfache derjenigen der Lignocerinsäure. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 880.)*

Wasserfreies Chlormagnesium stellt man bekanntlich dar durch Erhitzen des Doppelsalzes Chlormagnesium-Chlorammonium. W. Hempel hat gefunden, dafs man in einem Strome von Chlorwasserstoffgas Chlormagnesium direkt entwässern kann. Man erhitzt in einem Rose'schen Tiegel, durch dessen Deckel man während des Erhitzens einen Strom von Chlorwasserstoffgas leitet. Die Bildung von basischem Salz kann so vollständig vermieden werden; es bleibt wasserfreies $MgCl_2$ zurück. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 897.)*

Feste Stücke von Salmiak und kohlensaurem Ammoniak müssen in der Technik durch kostspielige Sublimation gewonnen werden, um den Bedürfnissen der Käufer zu entsprechen. Man kann die genannten Substanzen nach W. Hempel in steinharte Stücke formen, wenn man sie in hydraulischen Pressen bei einer Temperatur von 50—100° einem starken Druck aussetzt. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 897.)*

Über Verbindungen von Zuckerarten mit Aldehyden und Acetonen berichtet H. Schiff. Glykose und Rohrzucker werden auffallenderweise aus ihrer Lösung in Eisessig durch geringe Mengen von Aldehyden und Acetonen zum Teil wieder ausgefällt, indem gleiche Moleküle von Glykose bezw. Rohrzucker und von den betreffenden Aldehyden bezw. Acetonen sich zusammenlagern.

Bezüglich der Löslichkeit der Zuckerarten in Essigsäure bemerkt Sch., dafs Glykose und Rohrzucker schon in der Kälte sich reichlich in Essigsäure von 97—98 Proz. lösen; beim längeren Erhitzen solcher Lösungen bilden sich Acetylderivate.

Milchzucker löst sich auch in warmer Essigsäure nur wenig und krystallisiert beim Erkalten gröfstenteils wieder aus. Ebenso verhalten sich Mannit und Erythrit.

Dextrin und Gummi sind auch in warmer Essigsäure nur sehr wenig löslich. *(Liebig's Ann. Chem. 244, p. 19.)*

Basisches Thonerdesulfat. Es sind bereits verschiedene basische Thonerdesulfate bekannt; teils finden sich dieselben in der Natur vor, wie das Aluminit, Al_2O_3, $SO_3 + 9\,H_2O$, teils werden sie künstlich erzeugt, z. B. durch Fällung mit ungenügenden Mengen Ammoniak. Ein neues basisches Thonerdesulfat von der Zusammensetzung Al_2O_3, $SO_3 + 6\,H_2O$, welches sich also von dem natürlich vorkommenden Aluminit nur durch seinen Wassergehalt unterscheidet, erhielt Carl Böltinger. Läfst man Aluminiumsulfat, Kochsalz und Wasser 2—3 Stunden bei 130—140° in böhmischen Glasröhren auf einander einwirken, so scheidet sich dieses basische Aluminiumsulfat als schweres weifses Pulver ab. In der wässerigen Lösung finden sich freie Salzsäure und Natriumsulfat. Beim Erhitzen auf 100° gibt dieses neue basische Sulfat nur Spuren Wasser, bei stärkerem Erhitzen bis zum schwachen Dunkelrotglühen des Tiegels verliert es zwei Moleküle Wasser, bei heller Glut alles Wasser, aber auch Schwefelsäure. Es ist weder in Wasser, noch in Essigsäure löslich; selbst von heifser Salzsäure wird es nur spärlich gelöst, dagegen leicht von warmer Lauge. *(Liebig's Ann. Chem. 244, p. 224.)* *C. J.*

Therapeutische Notizen.

Über den therapeutischen Wert des Solvins von Prof. R. Kobert in Dorpat. (Sonderabdruck aus „Therapeutische Monatshefte" Dezember 1887.)

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die triaciden Äthere des Glycerins (z. B. Mandelöl, Rüböl, Ricinusöl) entstehen in Wasser lösliche eigentümliche Gemische, welche je nach der Menge und Konzentration der verwendeten Schwefelsäure, sowie der Dauer der Einwirkung derselben, und ferner je nach der dabei innegehaltenen Temperatur, verschieden zusammengesetzt sind. Werden dieselben, nachdem ihnen vermittelst Kochsalzlösungen die überschüssige Schwefelsäure entzogen worden ist, in Wasser gelöst, so bilden sich nach kurzem Stehen zwei Schichten, die leicht von einander getrennt werden können. Die schwere, wässerige Schicht enthielt einen neuen schwefelhaltigen Körper, welcher sich durch Mineralsäuren oder Kochsalz aus derselben auscheidet und sich durch die Eigentümlichkeit auszeichnet, ein Lösungsmittel für die differentesten Stoffe zu sein.

Müller-Jacobs, ein jetzt in New-York lebender schweizer Chemiker, hat sich mit der Darstellung dieses Körpers befafst und denselben, nach erfolgter Patentierung, in die medizinische Praxis eingeführt. Dieser Körper, früher in der Färbetechnik, in reiner Form, als Türkischrotöl oder Turmantöl bekannt und eingeführt, wird von Müller-Jacobs in reinerer Form aus dem Ricinusöl dargestellt, in seinen bez. englischen Publikationen „Polysolve", in seinen deutschen „Solvin" genannt. Der Patentinhaber für Deutschland, W. Kirchmann in Ottensen, nennt ihn „Polysolve" oder „Sulfoleïnat".

Müller-Jacobs nimmt auf Grund seiner analytischen Resultate an, dafs im Solvin eine Sulfosäure vorliege und dafs dem aus Ölsäure dargestellten die Formel $C_{17}H_{33} < {SO_3H \atop CO\,.\,OH}$, dem aus Ricinusöl oder Ricinussäure dargestellten die Formel $C_{17}H_{33}O < {SO_3H \atop CO\,.\,OH}$ entspreche, während Liechti und Suida das Solvin für eine Glycerinverbindung halten. In neuster Zeit traten R. Benedict und F. Ulzer (zur Kenntnis der Türkischrotöle. Wiener Monatshefte für Chemie VIII, 1887, S. 208)

dieser Frage näher und unterwarfen die Türkischrotöle aus Olivenöl, Cottonöl und Ricinusöl einer vergleichenden Untersuchung. Auf Grund derselben erklären sie den Unterschied im Verhalten des Olivenöles und Ricinusöles aus der verschiedenen Konstitution der Ölsäure und Ricinusölsäure. Letztere verbinde sich als Oxysäure, unter Wasserausscheidung, mit Schwefelsäure zu einer Ätherschwefelsäure, der Ricinolätherschwefelsäure $C_{18}H_{33}O_2 . OSO_3H$, welche bei etwaiger späterer Zerlegung wieder Schwefelsäure und Ricinusölsäure geben müsse, während die Ölsäure sich nach Art des Äthylens mit Schwefelsäure zu Oxystearinsäure vereinige. Das Ricinussolvin enthalte also den sauren Schwefelsäureäther einer ungesättigten Säure, das Olivenölsolvin dagegen den einer gesättigten Säure. Für echte Sulfosäuren halten Benedict und Ulzer die Säuren der Solvine nicht.

Kobert ist, nach diesen Auseinandersetzungen, der Meinung, dass im Müller-Jacobs'schen Solvin der mit Ammoniak oder Natron neutralisierte saure Schwefelsäureäther der Ricinolsäure der Träger der Wirksamkeit sei. In dem käuflichen Präparate sei derselbe zu 30 bis 40 Proz. enthalten, neben Wasser, unverändertem Öl und ricinolsaurem Natron, welche durch den Äther in Wasser löslich gemacht würden.

Das von Kobert benutzte Solvin ist ein zum Zwecke physiologischer Versuche von Müller-Jacobs selbst dargestelltes und ihm vor $2\frac{1}{2}$ Jahren übersandtes Präparat. Dasselbe sei eine klare, gelbliche, ölartige Flüssigkeit, in Alkohol und Wasser angeblich in allen Verhältnissen löslich, welches jedoch bei einer stärkeren Verdünnung mit Wasser, als 1:2, eine opalisierende Lösung gäbe, bei sehr starker Verdünnung seine Löslichkeit aber verliere. Bei Luftabschlufs, auch in nicht ganz geschlossenem Gefäfse, halte es sich jahrelang, dagegen werde es, in dünner Schicht dem ungehinderten Luftzutritt ausgesetzt, dicklich, wie eintrocknendes Gummi arabicum, ohne jedoch seine Löslichkeit in Wasser einzubüfsen.

Mit Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und anderen ätherischen Ölen, sowie mit Petroleum und anderen Kohlenwasserstoffen soll es, nach Müller-Jacobs, zu klaren Flüssigkeiten mischbar sein, die sich in Wasser, je nach der Menge der inkorporierten Substanz, fast klar oder emulsionsartig lösen. Je weniger Wasser man anwende, um so vollkommener sei die Emulsion. Von Schwefel sollen beim Kochen 6 bis 7 Proz. aufgenommen werden, wovon 5 Proz. beim Erkalten wieder auskrystallisieren. Jodoform, Naphtalin, Naphtol, Salicylsäure, Naphtalol, Salol, Anthracen, Alizarin, Chrysophansäure, Chrysarobin, Indigo, Cantharidin, Santonin, Aloïn, Pikrotoxin, Digitalin, Digitoxin, Asa foetida, Kampher etc. etc., kurz die unlöslichsten organischen Körper sollen beim Erwärmen bis zu einem gewissen Grade gelöst werden und meistenteils auch nach dem Abkühlen gelöst bleiben. Mit Glycerin ist das Solvin in allen Verhältnissen mischbar, ebenso mit allen in Glycerin gelösten Körpern. Jod und Brom in alkoholischer Lösung werden von Solvin bis zu einem gewissen Grade entfärbt, indem Additionsprodukte der Ölsäurereihe dabei entstehen sollen (Müller-Jacobs); ein Überschufs an Jodtinktur ruft bleibende Braunfärbung hervor.

Alle unlöslichen Erdalkali- und Metallsalze des Ricinolschwefelsäureäthers sind in einem Überschusse von Solvin löslich, sowie alle Oleate der Metalle, also auch das viel benutzte Quecksilberoleat. — Die Löslichkeit der Alkaloide im Solvin ist eine bedeutende.

Die Mischungen von Solvin mit Wasser übertreffen, in Bezug auf Benetzbarkeit und Einsaugungsfähigkeit, die Seifen bedeutend. Sie gehen leicht und ohne Zersetzung durch tierische und pflanzliche Membranen hindurch und vergröfsern noch dabei gleichzeitig die Diffusionsfähigkeit

der in ihnen gelösten Stoffe. Wenn man, nach Müller-Jacobs, eine dünne Lösung von Solvin gegen eine Eiweifslösung diffundieren läfst, so sollen beträchtlichere Mengen von Eiweifs durch die Membran (z. B. Collodiumhaut) wandern als z. B. gegen Wasser. Eine Solvinlösung gegen Ricinusöl diffundierend, giebt an dieses so viel Solvin ab, dafs das Öl in Wasser emulgierbar wird. Auch viele in Wasser gelöste Farbstoffe, welche meist nicht durch Membranen diffundierbar sind, bekommen diese Eigenschaft, wenn man sie in Solvin löst, z. B. Indigo.

Wenn Membranen mit Solvin getränkt und dann zu einer Dialyse verwendet werden, so tritt eine Stockung der Diffusionsströme ein, wenn in einer der beiden Flüssigkeiten ein Körper vorhanden ist, der im Überschufs mit Solvin einen unlöslichen Niederschlag zu erzeugen im stande ist. Tropft man eine sehr konzentrierte neutrale Aluminiumsulfatlösung in 30prozentiges, etwas alkalisch gemischtes Solvin, so bildet sich sofort eine Art Traube'scher Zelle, vergröfsert sich rasch unter Wasseraufnahme und bildet unter lebhafter Bewegung die bekannten Efflorescenzen. Setzt man der erwähnten Thonerdelösung etwa Eisenchlorid zu und vermischt die äufsere Solvinlösung dagegen mit einer kleinen Menge Tanninlösung, so färbt sich die Fällungsmembran allmählich tief schwarz, während das Innere der Zelle noch stundenlang klar bleibt. Fügt man der Thonerdelösung 1 Proz. Anilin hinzu, so erzielt man eine prachtvolle rote Färbung. Die Zelle bleibt im Innern selbst dann für lange Zeit gelb gefärbt, wenn die Solvinlösung sehr alkalisch ist, ein Beweis, dafs die Membran selbst für die Alkalien nur höchst schwer durchdringlich ist.

Aus allen diesen Darlegungen geht hervor, dafs das Solvin ein Körper von höchst interessanten Eigenschaften ist, der sich zur Verwendung als Vehikel in der Pharmakotherapie aufserordentlich gut zu eigenen scheint. Kirchmann empfiehlt ihn daher auch als einen ganz reizlosen, vorzüglichen Zusatz für äufserliche Medikamente, ja selbst für Klystiere, und doch dürfte dieser Körper, nach den Versuchen von Kobert, nur mit grofser Vorsicht zur Anwendung kommen.

Da das Solvin bei energischem Einreiben unzweifelhaft in grofser Menge in den Organismus übergeht, so hat Kobert zunächst eine Antwort auf die Frage zu geben versucht, ob es bei Einfuhr kleiner Mengen direkt ins Blut oder ins subkutane Bindegewebe irgend welche Wirkung zeigt.

Hoppe-Seyler hat den Gedanken ausgesprochen, dafs alle Substanzen, welche das Lecithin zu lösen vermögen, auf rote Blutkörperchen zerstörend einwirken, weil sie diesen das Lecithin entziehen. Kobert hat daher zunächst den Einflufs des Solvins auf defibriniertes Blut untersucht und gefunden, dafs die Ricinolätherschwefelsäure, welche zu ca. 33 Proz. in dem Solvin enthalten ist, auch im neutralisierten Zustande die roten Blutkörperchen, noch bei einer Verdünnung von 1:15 000, zerstört, wobei das But lackfarbig wird.

Da bekanntlich Frösche gegen diejenigen Substanzen, welche die roten Blutkörperchen auflösen, sehr empfindlich sind, indem sie des Kreislaufes zeitweise entbehren können und sehr schnell neue Blutkörperchen bilden, so durfte erwartet werden, dafs sich diese Tiere gegen kleine Dosen Solvin indifferent verhalten würden, wenn es aufser der Einwirkung aufs Blut keine anderen schädlichen Eigenschaften besitzt. Der Verfasser prüfte daher ferner den Einflufs des Solvins auf Frösche und fand, dafs auf Frösche von 30—40 g Gewicht schon 0,05 bis 0,06 g Solvin, subkutan eingespritzt, sehr giftig, häufig tödlich wirkten. Da nun ricinolsaures Natron und Ricinusöl in kleinen Dosen diese Wirkung nicht haben, so erhellt, dafs die Giftigkeit dem Gehalte an Ricinolätherschwefelsäure zuzuschreiben ist. Die Vergiftungserscheinungen bestanden

im Schwinden der Willkür und der Reflexbewegungen und gleichzeitiger oder bald darauf folgender Herzlähmung. Auch bei Einwirkung des Solvins auf die Muskulatur der Extremitäten folgte eine rasche Abtötung derselben. Nach diesen Erfahrungen ist es nicht überraschend, dafs auch die Versuche über die Einwirkung des Solvins auf Warmblüter zu der Überzeugung führten, dafs das Solvin eine schwere Allgemeinvergiftung veranlassen kann, und dafs das Solvin von Müller-Jacobs nur mit der gröfsten Vorsicht in der Praxis zu verwenden sein dürfte. *P.*

Vom Auslande.

Tanninwolle soll nach Dr. B. W. Richardson bei stinkenden Nasengeschwüren und anderen übelriechenden Krankheitserscheinungen praktische Verwendung finden können, sowohl als blutstillendes Mittel als auch zugleich als Antiseptikum.

Man erhält dieselbe durch Eintragen von reiner Baumwolle in eine gesättigte Auflösung von Tannin in destilliertem Wasser bei einer Temperatur von 60° C., bis alle Lösung aufgesaugt ist. Die so mit Tanninlösung getränkte Baumwolle wird getrocknet und in verschlossenen Flaschen aufbewahrt. *(Pharm. Journ. Transact. IV. Ser. No. 927, p. 825.)*

Über Cocaïn und seine Salze hat Dr. B. H. Paul eine längere Abhandlung geschrieben; er gibt darin zu, dafs Cocaïn zwar in neuerer Zeit bedeutend reiner dargestellt werde als früher, glaubt aber, dafs dasselbe in noch reinerem Zustande erhalten werden könne. Als Prüfungsmethode empfiehlt er die Ausfällung des reinen Alkaloids aus den Salzen mit Hülfe von Ammoniak. Die Ansicht, dafs das ausgefällte Alkaloid in einem Überschufs von Ammoniak wieder gelöst werde, sei unrichtig; wenn nach längerer Zeit ein Teil des ausgefällten Alkaloidniederschlages verschwinde, so beruhe dies nicht auf der Löslichkeit des Cocaïns, sondern auf einer Zersetzung desselben.

Dr. Paul hat mit der Ammoniakprobe aus einer Anzahl von Cocaïnhydrochlorat-Mustern den Gehalt an reinem Cocaïn bestimmt; das chemisch reine Salz mufste, entsprechend der Formel $C_{17}H_{21}NO_4$, HCl, 89,25 Proz. reines Cocaïn enthalten. Das Resultat von 8 Versuchen war folgendes:

Muster	Krystallwasser Proz.	Niederschlag mit NH_3 Proz.	Berechnet auf das trockne Salz Proz.
1	0,90	85,60	86,30
2	0,50	84,30	84,70
3	—	84,00	84,00
4	1,00	83,60	84,00
5	0,43	82,60	82,95
6	1,19	81,35	82,33
7	0,43	81,04	81,40
8	9,47	74,09	82,75

Natürlich mufs auch noch darauf geachtet werden, dafs die Cocaïnsalze von gutem Aussehen, farb- und geruchlos sind, dann wird die Menge

des Alkaloidniederschlages immer den wahren Wert des Präparates angeben.

Bei geringeren Qualitäten mufs der Ammoniakniederschlag noch einer genaueren Prüfung unterworfen werden. So lieferten einige Proben zwar noch 78 Proz. Alkaloidniederschlag mit Ammoniak, wovon jedoch eine beträchtliche Menge aus amorpher Substanz bestand. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 925, p. 785 u. f.)*

Über die physiologische und therapeutische Wirkung von Hypnon berichtet Dr. Pensato (London Med. Rec. Dez. 15, 1887), dafs dasselbe dem Chloralhydrat nicht nachstehe und auf die Herzthätigkeit nicht vermindernd einwirke. Als mittlere Dosis für Erwachsene verabreicht derselbe 30 bis 40 Centigramme in capsulis amylaceis. Gröfsere Dosen als 0,50 oder 0,60 sollen Magenschmerzen verursachen. Bei Schwindsucht sollen Dosen von 0,10 vorteilhafte Verwendung finden können, indem nach Verabreichung von 3 solcher Kapseln der Patient ohne Husten einige Stunden schlafen könne und dann erfrischt und ohne Kopfschmerz wieder erwache. Die antiseptischen und gärungswidrigen Eigenschaften des Hypnons veranlafsten Dr. Pensato, dasselbe auch zu Inhalationen zu verwenden. Der Erfolg war ein guter, der Husten liefs nach und der Auswurf veränderte sich, sowohl in Quantität als auch in Qualität; bei einigen Fällen wurde auch eine Herabsetzung der Temperatur beobachtet. *(The Therap. Gaz. III. Ser. Vol. IV, p. 117.)*

Calycanthin. Die Beobachtung, dafs die Samen von Calycanthus glaucus, Willd., dessen aromatische Rinde übrigens in Virginien ein sehr geschätztes Hausmittel gegen Fieber und Malaria ist, giftige Eigenschaften besitzen, hat Dr. Eccles veranlafst, dieselben einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Er berichtet hierüber (Pharm. Record. Feb. 15, p. 55), dafs es ihm gelang, aus dem Samen ein Alkaloid abzuscheiden, dem er den Namen Calycanthin gab, und dessen physiologischen Eigenschaften noch näher erforscht werden sollen. Die Ausbeute betrug 2 Proz. Aufserdem konnte von Dr. Eccles die Anwesenheit von Pyridin sowie die eines dritten basischen Körpers konstatiert werden, welch letzterer jedoch nicht isoliert worden war. *(Pharm. Journ. Transact. III Ser. No. 927, p. 822.)*

Einwirkung einiger Mikroorganismen auf Salpetersäure. Die Fähigkeit einer Anzahl im Zustande der Reinheit gezüchteter Mikroorganismen, die als Nitrate in der Nährflüssigkeit anwesende Salpetersäure teilweise oder ganz zu reduzieren, hat Perci F. Frankland näher erforscht. Von 32 verschiedenen Arten waren 16 oder 17 auch bei Abschlufs der Luft von der Nährflüssigkeit im stande, die Salpetersäure vollständig oder teilweise zu salpetriger Säure zu reduzieren; während bei den übrigen diese Reduktionsfähigkeit vollständig fehlte. Diese Reduktion erfolgte bei einigen Fällen quantitativ; bei anderen entstand nebenbei auch noch Ammoniak. Aber dieses Ammoniak bildete sich, wie die quantitative Analyse ergab, nicht aus dem Stickstoff der Nitrate, sondern aus dem in der Nährflüssigkeit anwesenden Pepton, aufser welchem sonst kein stikstoffhaltiger Körper zugegen war.

Mit Bacillus ramosus und Bacillus pestifer, zwei Salpetersäure kräftig reduzierender Mikrooganismen, hat Frankland eine gröfsere Anzahl von Versuchen gemacht, wobei ebenfalls nebenbei geringe Mengen von Ammoniak gebildet wurden.

In fast allen Fällen, bei denen eine ganze oder teilweise Reduktion der Salpetersäure erfolgte, war die nach der Einwirkung in Nitrat und Nitrit vorhandene Stickstoffmenge identisch mit der vorher im Nitrat vorhanden gewesenen Stickstoffmenge.

Bei denjenigen Versuchen, bei denen gar keine Reduktion erfolgte, blieb auch die im Nitrat vorhandene Stickstoffmenge unverändert, mit Ausnahme eines einzigen Falles:

Der Salpetersäure nicht reduzierende Bacillus aquatilis brachte durch sein Wachstum eine bedeutende Menge Stickstoff aus dem Nitrat zum Verschwinden, es bildete sich eine kleine Menge Ammoniak in der Flüssigkeit, die aber zu dem verschwundenen Stickstoff in gar keinem Verhältnisse stand.

Frankland glaubt, dafs diese verschieden grofse Reduktionsfähigkeit in manchen Fällen als ein wertvolles Unterscheidungsmerkmal zwischen morphologisch sehr ähnlichen Mikroorganismen dienen könne. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 923, p. 756.)*

Oleum Ligni Santali. Peter Macewan hat zwei unverfälschte Sorten dieses Öles näher untersucht und miteinander verglichen. Die eine Sorte, aus Ostindien stammend, war von Dr. Bidie in Madras besonders zu diesem Zwecke destilliert worden, während die andere Sorte von Mr. Umney aus dem Holze des Fijibaumes, Santalum Yasi, in einer ungewöhnlich grossen Ausbeute von $6^1/_4$ Proz. erhalten worden war.

Da die gewöhnlichen Ölreaktionen mit Schwefelsäure, Salpetersäure etc. mit Oleum Santali keine charakteristischen Erscheinungen zeigten, und auch die chemische Prüfung beider Ölarten keine besonderen Unterschiede aufwies, so untersuchte Macewan hauptsächlich die physikalischen Eigenschaften beider Öle. Das ostindische Santelholzöl war, offenbar infolge eines geringen Wassergehaltes, nicht ganz klar, hatte eine dunkel bernsteingelbe Farbe und war zäher als das Fijiöl, welch letzteres völlig durchsichtig und von blafs strohgelber Farbe war.

Entgegen den seitherigen Angaben von 0,960—0,970 für das spezifische Gewicht des Santelholzöles zeigte das ostindische ein solches von 0,9896, das Fijiöl ein solches von 0,9768.

Der Siedepunkt des ersteren lag bei 289° C., der des letzteren bei 277° C., also ebenfalls höher als der seither angegebene von 215—255° C.

Die polarimetrische Prüfung ergab, entsprechend den stets wechselnden, aus links- und rechtsdrehenden Stoffen bestehenden Elementarbestandteilen dieser Öle, sehr verschiedene Resultate, die deshalb auch von keiner besonderen Wichtigkeit sein dürften. Es wurde gefunden für

indisches Öl . . . . 9,30°,
Fijiöl . . . . 25,50°,

während für ein gleichzeitig geprüftes englisches Präparat 15° gefunden wurde.

Die Identität des Fijiöles mit gewöhnlichem Santelholzöl unterliegt nach Macewan's Versuchen keinem Zweifel, und das wichtigste Ergebnis derselben dürfte sein, dafs das spez. Gewicht für ein reines Santelholzöl auf 0,970—0,990 zu erhöhen wäre.

Dr. Fenwick, der die Wirkung dieser beiden Öle erprobt und mit der Wirkung des gewöhnlichen Santelholzöles verglichen hat, bemerkt hierzu noch, dafs er mit verhältnismäfsig kleineren Dosen des Fijiöles dieselben Erfolge erzielte, wie mit gewöhnlichem Santelholzöl, ohne gewisse unangenehme Nebenwirkungen zu beobachten, die bei der Anwendung des letzteren sich häufig noch bemerkbar machten, dafs daher das Fijiöl reiner und wirksamer sei als das gewöhnliche Santelholzöl. *(Pharm. Journ. Trans. IV. Ser. No. 920, p. 661 u. 665.)*

Lamium album wird von M. Florain (National Druggist, Jan., 15; 1888) als vorzügliches Hämostaticum anempfohlen. Aus den Blüten wurde auch bereits ein Alkaloid als Sulfat und Hydrochlorat isoliert, dessen wässerige Lösung, subkutan eingespritzt, rasch und gut blutstillend wirkte.

Gewöhnlich verwendet jedoch Florain nicht das reine Alkaloid, sondern eine Tinktur von Lamium album, die mit Syrup. simpl. und Wasser vermischt, halbstündlich innerlich gegeben wird. *(Therap. Gaz. III. Ser. Vol. IV, p. 144.)*

Über Ipecacuanha striata von Francis Ransom. Auf dem englischen Drogenmarkte erschien vor einiger Zeit unter diesem Namen eine von der echten Ipecacuanha schon äufserlich verschiedene Wurzel; Ransom berichtet über dieselbe, dafs sie wahrscheinlich identisch ist mit den Wurzeln, die von Pelletier 1817 beschrieben wurden, welcher in denselben einen Emetingehalt von 9 Proz. gefunden hatte, eine Angabe, die sich jedoch später als unrichtig herausstellte. Nach Ransom soll Ipecacuanha striata von Psychotria emetica, die schon früher unter dem Namen „Richardsonia“ beschrieben worden war, abstammen. Der Emetingehalt dieser Wurzel ist sehr gering, es konnte nur 0,027 Proz. Emetin daraus abgeschieden werden. Die Wirkung derselben wurde an Hunden erforscht und war, dem geringen Emetingehalt entsprechend, so schwach, dafs sogar eine Dosis von 15 g der gepulverten Wurzel noch keine Wirkung hervorbrachte. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 925, p. 787.)*

Cortex Rhamni Wightii hat David Hooper sowohl einer qualitativen als auch quantitativen Prüfung unterworfen. Rhamnus Wightii W. und A. ist ein häufig und gewöhnlich in höheren Gebirgsgegenden vorkommender Strauch; als seine Heimat werden Madras, Bombay und Ceylon angegeben.

Zur Untersuchung dienten Hooper Rindenstücke der Zweige und des Stammes. In den Handel wird die Rinde als Röhren oder röhrenförmige gekrümmte Stücke gebracht; die jüngeren Rinden sind aschgrau, die älteren haben ein mehr braunes, durch zahlreiche Risse und Korkwarzen rauhes Aussehen. Die Innenfläche der Rinde ist dunkelbraun und bekommt nach einigen Wochen eine fast schwarze Farbe; ihr Bruch ist kurz, innen faserig; sie schmeckt adstringierend bitter, aber nicht unangenehm, sondern läfst einen süfslichen Nachgeschmack im Gaumen zurück.

Der Querschnitt der Rinde färbt sich mit Kalilösung intensiv rot, mit Eisenchlorid schmutziggrün und mit Jodlösung schwarz.

Die Rinde enthält an wichtigeren Bestandteilen 0,47 Proz. eines krystallinischen, in Äther löslischen Prinzips; drei verschiedene, in Alkohol lösliche Harze, 2,68 Proz. Tannin, 1,23 Proz. Bitterstoff, 12,32 Proz. Zucker, 4,42 Proz. Cathartinsäure, 6,67 Proz. Eiweifsstoffe, 7,43 Proz. Calciumoxalat, 7,83 Proz. Stärke neben einigen anderen weniger wichtigen Stoffen, Cellulose und Korksubstanz.

Verglichen mit den Bestandteilen von Rhamnus Frangula und Rhamnus Purshianus (Cascara Sagrada), schliefst sich die Rinde von Rhamnus Wightii am nächsten letzterer an; auch hat dieselbe wie Cascara Sagrada in Ostindien bereits medizinische Verwendung gefunden. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser., No. 921, p. 681.)*

Chinesische Hwang-Pehrinde von P. W. Squire. Bisher wurde angenommen, dafs die in China „Hwang-Peh“, in Japan „Ki-wada“ genannte Rinde, die zum Gelbfärben Verwendung findet, von Pterocarpus flavus abstamme. Jedoch das Fehlen der rötlichen Farbe und der adstringierenden Eigenschaften, beides charakteristische Merkmale der Pterocarpusarten, erregten bei Mr. Holmes Zweifel über diese Abstammung, die auch von anderer Seite noch bekräftigt wurden.

Dr. Brettschneider macht nämlich in einem Bericht über chinesische Drogen die Angabe, dafs Hwang-Peh und Ki-wada Synonyme sind für die Rinde von Evodia glauca.

Mr. Holmes verschaffte sich deshalb authentische Muster sowohl von der Rinde von Evodia glauca als auch von Hwang-Peh, und sandte

sechs solcher Musterrinden an Mr. Squire, welcher dieselben einer mikroskopischen Untersuchung unterwarf.

In dem äufseren Ansehen differierten die verschiedenen Rindensorten nur wenig von einander, besonders charakteristisch ist deren Aufsenseite, welche eine gelbbraune Farbe besitzt und durch graue, eigentümliche Zeichnungen eine Ähnlichkeit mit Birkenrinde aufweist.

Die genaue mikroskopische Prüfung ergab, dafs sämtliche Rindenmuster identisch waren, auch enthielten dieselbe alle Berberin. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dafs Hwang-Peh nicht von einer Pterocarpusart, sondern von Evodia glauca abstammt. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser., No. 925, p. 785.)* *J. Sch.*

„Über das Wasser in den offizinellen Präparaten und in den dispensierten Arzneimitteln“ lautet die Überschrift eines gewifs sehr zeitgemäfsen Artikels, worin der Direktor der Mailänder Spitalapotheken, Silvio Plevani, seinen italienischen Fachgenossen die verschiedenen unliebsamen Möglichkeiten vor Augen führt, welche sich für Bereitung, Aufbewahrung und Wirkung einer Menge von Arzneimitteln aus dem Gehalte des Wassers an mineralischen, organischen und organisierten Bestandteilen ergeben können. Da uns teils aus den Lehrbüchern, teils aus der neueren Fachjournallitteratur alle diese, allerdings recht wichtigen Dinge schon bekannt sind, so kann ein eingehendes Referat wohl unterbleiben, dagegen soll doch, als von einem erfreulichen Zeichen der Zeit in Bezug auf die Erkenntnis dessen, was not thut auch in italienischen Fachkreisen, von dem Schlufspassus der umfangreichen Abhandlung Akt genommen werden, worin der Verfasser seine Überzeugung von der Notwendigkeit ausspricht, dafs dem Arzte und Chirurgen Apotheker unterstützend zur Seite stehen, deren Studiengang eine Gewähr dafür bietet, dafs sie mit den neuen Errungenschaften der Naturwissenschaften und der Medizin hinlänglich vertraut und nicht nur mechanisch auf Herstellung von Mixturen und Pflastern eingeübt sind, welche von irgend einer bescheidenen barmherzigen Schwester ebensogut besorgt werden könnte. Nur dann darf der Arzt mit Bestimmtheit darauf rechnen, dafs die von ihm beabsichtigte Wirkung der verordneten Medikamente nicht durch Zustände in diesen selbst in Frage gestellt und keine Gefahr neuer Art durch die Arzneimittel erst geschaffen wird, worunter in erster Reihe die Einführung pathogener Mikroben zu verstehen ist. *(L'Orosi, 1888, Marzo, p. 73.)*

Tollwut durch Impfung mit Oleum Tanaceti zu verhindern, scheint wenigstens in einer Reihe von Fällen Peyraud geglückt zu sein. Vier Kaninchen erhielten vierzehn Tage lang täglich 0,1 ccm Tanacetumöl unter die Haut gespritzt und eine Woche später unter die Nackenhaut Wutgift in erheblicher Menge eingeführt. Nur zwei von diesen Versuchstieren wurden von der Tollwut befallen. Bei einer zweiten ähnlichen Versuchsreihe blieben alle Tiere am Leben. Ja, es kam vor, dafs eine einzige intravenöse Einspritzung von zwei Topfen Tanacetumöl genügte, um das Tier gegen eine unmittelbar nachfolgende Impfung mit Wutgift immun zu machen. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 256.)*

Über die physiologische Wirkung des Strychnins haben Chouppe und Pinet Untersuchungen in der Absicht unternommen, die Richtigkeit der Behauptung zu prüfen, dafs in der Leber die vegetabilischen Alkaloide unter Umständen zerstört oder in ihrer Wirkung modifiziert würden. Sie spritzten Hunden an den verschiedensten Stellen des Körpers in bestimmte Arterien, Venen oder in das Unterhautbindegewebe Strychninlösungen ein. Dabei stellte sich heraus, dafs zwar unter allen

Umständen die tödliche, etwa 0,0003 g auf 1 kg Körpergewicht betragende Gabe dieselbe bleibt, und dafs ebensowenig in der Art und Reihenfolge der Vergiftungserscheinungen Änderungen stattfinden, dafs aber eine erhebliche Verlangsamung der Wirkung stets dann eintritt, wenn das Alkaloid ein Kapillargefäfsnetz durchlaufen mufs. Dabei ist es gleichgiltig, ob dieses der Leber, den Muskeln oder anderen Organen angehöre. Inwieweit dabei die Mischung mit einer grofsen Blutmenge eine Rolle spielt, bleibt dahingestellt. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 257.)*

Die Übertragung des Tuberkelbacillus durch die Atemwege ist von Cadéac und Malet experimentell unter den verschiedensten Bedingungen studiert worden. Die Sputa von Tuberkelkranken, sowie die Lungen an Tuberkulose zu Grunde gegangener Kühe wurden bei niederer Temperatur möglichst rasch getrocknet und mit dem daraus gewonnenen Pulver passende Kästen, in denen sich die kleinen Versuchstiere befanden, in einer Weise beschickt, welche die Luft darin fortwährend mit dem Staub dieser Massen erfüllte. Von 46 Tieren wurden auf solche Art nur 2 tuberkulös und diese beiden hatten schon vorher Reizerscheinungen der Luftwege gezeigt. Wurden dagegen die Infektionsstoffe noch frisch mit Wasser verrieben und dieses dann in der Luft zerstäubt, so entwickelte sich ausnahmslos Tuberkulose bei allen Versuchstieren, und ein Gleiches geschah, wenn jene infektiöse Flüssigkeit direkt in die Trachea gespritzt wurde. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 255.)*

Ein neues Verfahren zur Erkennung von Blutflecken wird von Ferry de la Bellone wie folgt beschrieben: Befindet sich der Flecken auf einem Stück Zeug, so wird letzteres in dünne Streifen zerschnitten und mit der Nadel in seine einzelnen Fäden zerlegt. Diese bringt man dann auf die Oberfläche einer zehntelprozentigen, in einem kleinen Glascylinder befindlichen Chlornatriumlösung. In wenigen Stunden hat die Aufweichung stattgefunden und die Flüssigkeit ist rötlichbraun gefärbt. Gibt sie das Absorptionsspektrum des Hämoglobins, so handelt es sich noch um Aufsuchen der Blutkörperchen. Man setzt der Flüssigkeit zu diesem Zweck wenige Tropfen einer konzentrierten Lösung von Chloral zu und wartet die vollständige Absetzung des sich bildenden rosafarbenen Niederschlags ab, von welchem die klare überstehende Flüssigkeit abpipettiert wird. Von dem am Grunde des Glases befindlichen Niederschlag bringt man sodann gleichfalls mit der Pipette einen Tropfen auf einen Objektträger, um ihn darauf auszubreiten. Mehrmaliges vorsichtiges Durchziehen der Platte durch eine Weingeistflamme führt zur Bildung eines Coagulums, von welchem man die dazwischen befindliche klare Flüssigkeit mittels Filtrierpapiers absaugt. Das zurückbleibende Häutchen von angetrocknetem Coagulum wird nun mit Fuchsinlösung gefärbt, abgespült und mit einem Tropfen verdünnter Essigsäure bedeckt. Hierdurch hellt sich das Präparat sofort auf und das Fuchsin fixiert sich auf den Blutkörperchen, dieselben lebhaft rot färbend, so dafs sie in grofser Zahl unter dem Mikroskop in ihrer charakteristischen Form sichtbar werden. Ferner gelingt es in der Regel, Häminkrystalle zu gewinnen, wenn man die ursprüngliche bräunliche Flüssigkeit von dem Chloralzusatz auf einem Objektträger bei gelinder Wärme verdunstet.

Befindet sich das nachzuweisende Blut auf Messerklingen, anderen Werkzeugen, Holz, Stein etc., so wird die betreffende äufsere Schicht abgeschabt und das so erhaltene Pulver in ein feines Battistläppchen eingebunden, das letztere aber an einem Faden in der Chlornatriumlösung aufgehängt. *(Rep. de Pharm. p. Journ de Pharm. et de Chim, 1888, T. XVII, p. 253.)*

Die Schwankungen in der Reduktion des Oxyhämoglobins beim gesunden und kranken Menschen hat Hénocque näher verfolgt, er fand, dafs diese Unterschiede bald nur lokal hervorgerufen, bald allgemein sein können. Wird z. B. auf einen Daumen Eis gelegt, so sinkt jene Reduktion um zwei volle Drittel. Nach Entfernung des Eises wird sie verdreifacht und merkwürdigerweise auch in dem nicht mit Eis behandelten Daumen der anderen Hand etwas gesteigert. Das Tagesmaximum ihrer Intensität erreicht diese Reduktion während und nach den Mahlzeiten. Sie wird erhöht durch alle Muskelanstrengungen. Bei einer Reihe von Krankheitsprozessen, und zwar hauptsächlich von solchen, bei denen die Oxyhämoglobinmenge überhaupt sinkt, nimmt auch die Reduktionsintensität ab, so bei Cachexie, Carcinom, Phthise, ebenso bei den mit einer verlangsamten Ernährung verknüpften Krankheitszuständen. Für bestimmte Krankheiten ist die Verminderung der Reduktion des Oxyhämoglobins geradezu charakteristisch, so für Chlorose, Epilepsie und Diabetes, desgleichen für Typhus, wo aber sofort mit dem Beginn der Rekonvalescenz sich dieses Verhältnis wieder ändert. Eine Zunahme der Reduktion von Oxyhämoglobin ist beobachtet worden bei Kongestionszuständen der verschiedensten Art, bei Rückenmarksreizung und Alkoholismus. Auch die einzelnen Arzneimittel üben einen mächtigen Einflufs aus auf die Intensität jener Reduktion, und zwar Tonica, Eisenpräparate, Amara in beschleunigendem, Jodmetalle in regelndem, Acetanilid in hemmendem Sinne. Hieraus läfst sich aber auch auf die thatsächliche Heilwirkung dieser Medikamente ein sicherer Schlufs ziehen. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et di Chim. 1888, T. XVII, p. 274.)* *Dr. G. V.*

Nahrungs- und Genufsmittel, Gesundheitspflege.

Wasser.

Plagge und Proskauer lieferten einen ausführlichen Bericht über die Untersuchung des Berliner Leitungswassers und besprechen in einem Anhange die Frage, welcher Wert vom hygienischen Standpunkte aus der chemischen und bakteriologischen Untersuchungsmethode, und zwar jeder dieser Methoden für sich allein oder im Verhältnis zu einander, beizumessen ist, und ferner sowohl speziell für die Beurteilung der Wirksamkeit eines Wasserreinigungsverfahrens, als auch generell für die Beurteilung eines Wassers überhaupt. Sie beschliefsen ihre lesenswerte Abhandlung mit einer Formulierung des heutigen Standpunktes der Wissenschaft in diesen Fragen in der folgenden Weise: 1. Von allen Anforderungen, welche vom hygienischen Standpunkte an die Beschaffenheit des für den menschlichen Gebrauch bestimmten Wassers zu stellen sind, ist die wichtigste das Freisein von Infektionsstoffen. Die Frage nach dem Vorhandensein oder Fehlen der letzteren bildet daher den Hauptgegenstand der hygienischen Wasseruntersuchung. 2. Ein direkter Nachweis von Infektionsstoffen im Wasser ist mit Hilfe der chemischen Analyse überhaupt nicht und mit Hilfe der bakteriologischen Untersuchung nur in seltenen Ausnahmefällen zu führen. 3. Die hygienische Bedeutung der bakteriologischen Wasseruntersuchung beruht — abgesehen von dem direkten Nachweis von Infektionsstoffen — auf den engen Beziehungen zwischen Bakterien und Infektionsstoffen, welche uns zu gewissen Rückschlüssen aus dem Verhalten der einen auf dasjenige der anderen berechtigen. Speziell für die Beurteilung eines Wasserreinigungsverfahrens besitzen wir in der bakteriologischen Untersuchungsmethode ein zuverlässiges Kriterium und einen richtigen Mafsstab. Ein chemisches Kriterium dieser Art gibt es nicht. 4. Der Mangel eines sicheren ob-

jektiven Kriteriums für das Vorhandensein oder Fehlen von Infektionsstoffen im Wasser zwingt dazu, alles Wasser, welches gegen das Hineingelangen von Infektionsstoffen nicht hinreichend geschützt erscheint, als infektionsverdächtig vom Gebrauche auszuschliefsen und die Entscheidung hierüber von äufseren Umständen abhängig zu machen. 5. Alles Oberflächenwasser — wozu in diesem Sinne auch das Flufswasser gehört — ist als infektionsverdächtig anzusehen und nur nach vorhergegangener wirksamer Reinigung zum Gebrauch zuzulassen. 6. Ein Wasserreinigungsverfahren gewährt nur dann einen zuverlässigen Schutz gegen Infektionsstoffe, wenn es alle Mikroorganismen aus dem Wasser entfernt, also steriles Wasser liefert. Im kleinen, z. B. bei Haustiltern, ist an dieser prinzipiellen Forderung streng festzuhalten. Dagegen wird bei Verhältnissen im grossen ein gewisser Keimgehalt des filtrierten Wassers auch bei vollkommen wirksamer Filtration unvermeidlich, und deshalb — im Sinne eines nicht zu beseitigenden Versuchsfehlers — in praxi zuzulassen sein. Die Gröfse desselben hängt von den äufseren Verhältnissen ab. 7. Für eine normal betriebene Sandfiltration ist der zulässige Keimgehalt nach den bisherigen Erfahrungen auf 50 bis höchstens 150 pro 1 ccm des frisch filtrierten Wassers und auf höchstens 300 pro 1 ccm im Leitungswasser der Stadt festzusetzen. 8. Das Grundwasser ist im allgemeinen als wirksam filtriert und gegen das Hineingelangen von Infektionsstoffen hinreichend geschützt, und daher, sofern eine Verunreinigung bei der Entnahme ausgeschlossen erscheint, als zum menschlichen Gebrauch geeignet zu betrachten. 9. Die Mehrzahl der heute vorhandenen gewöhnlichen Brunnen (offenen und mangelhaft geschlossenen Kesselbrunnen) gewährt, auch bei vorzüglich filtriertem Grundwasser, keinen hinreichenden Schutz gegen das nachträgliche Hineingelangen von Infektionsstoffen, ja erscheint geradezu, bei der Nähe des menschlichen Haushaltes, der Gefahr einer Infektion, zumal in Zeiten einer Epidemie, in hohem Mafse ausgesetzt. Ein allgemeiner Ersatz derselben durch geschlossene Röhrenbrunnen erscheint daher dringend erforderlich. Um eigentliche, die erste durchlässige Bodenschicht durchsetzende Tiefbrunnen braucht es sich dabei keineswegs zu handeln, vielmehr darf nach den bei der künstlichen Sandfiltration gemachten Erfahrungen die filtrierende Kraft einer nur wenige Meter dicken Bodenschicht im allgemeinen, und vorbehaltlich der speziellen Prüfung im Einzelfalle, als ausreichend angesehen werden. 10. Röhrenbrunnen sind wie künstliche Filteranlagen zu beurteilen. Die bakteriologische Untersuchung ist dabei von entscheidender, die chemische von untergeordneter Bedeutung. An die filtrierende Kraft derselben sind mindestens die gleichen Ansprüche zu stellen, wie an eine grofse Filteranlage. Der — in dem früher erläuterten Sinne — zulässige Keimgehalt ist daher auch bei Röhrenbrunnen, vorbehaltlich weiterer Erfahrungen, auf 50 bis höchstens 150 pro 1 ccm festzusetzen. 11. Auch der günstigste Ausfall der Untersuchung beweist nichts für die Güte eines Brunnenwassers, so lange die Möglichkeit einer sekundären Verunreinigung des Brunnens jederzeit gegeben ist. Die Aufstellung bestimmter Kriterien für die Güte des Wassers ist daher in solchen Fällen aussichtslos. Mit dieser Einschränkung und lediglich im Sinne einer Minimalforderung, müssen an derartige hygienisch mangelhafte Brunnen, falls sie überhaupt noch benutzt werden sollen, abgesehen von dem auch in diesem Falle unerläfslichen, durch die bakteriologische Untersuchung zu führenden Nachweis einer wirksamen Filtration noch besonders strenge Anforderungen in chemischer Beziehung gestellt werden. Die zulässige bakteriologische Maximalgrenze erscheint mit 300 Keimen pro 1 ccm — selbstverständlich nach genügenden Abgängen des Brunnens — als nicht zu niedrig gegriffen. In chemischer Beziehung kommt besonders der Gehalt an

Chloriden, salpetriger Säure und — wenigstens bei Flachbrunnen — an Ammoniak in Betracht. Eine generelle Formulierung der chemischen Anforderungen und die Aufstellung allgemein gültiger chemischer Grenzwerte für das Brunnenwasser erscheint nicht angängig; vielmehr mufs die Beurtheilung dem speziellen Falle vorbehalten bleiben, da die chemischen Befunde nur eine relative Bedeutung haben. 12. Die Beziehungen der Bakterien und speziell der organisierten Infektionsstoffe zum Wasser als einem, je nach seiner chemischen Zusammensetzung, besseren oder schlechteren Nährboden für dieselben sind noch zu unvollständig bekannt, um daraus bestimmte hygienische Anforderungen an die chemische Zusammensetzung des Wassers abzuleiten. Dieser Gesichtspunkt mufs daher für die hygienische Beurteilung des Wassers vorläufig aufser Betracht bleiben. *(Zeitschr. f. Hygiene II, 401—488.)*

Nach Otto Binder ist der Grund der geringen Empfindlichkeit und der Unsicherheit der Reaktion bei der Prüfung auf Salpetersäure mit Zink, Schwefelsäure und Jodkaliumstärkekleister darin zu suchen, dafs man erstens zu viel Zink verwendet und zweitens dasselbe im kompakten Zustande benutzt. Empfindlicher fällt die Probe aus, wenn man in folgender Weise verfährt: Zu etwa 30 ccm Wasser wird eine sehr geringe Menge Zinkstaub, die man mit einer Stahlfederspitze dem Vorratsglase entnimmt, gegeben und gut umgeschüttelt. Nun fügt man einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu und schüttelt wieder. Setzt man jetzt Jodkaliumstärkekleister zu, so tritt die Reaktion sofort, oder bei einem sehr geringen Gehalt an Nitraten, doch nach einiger Zeit ein. Bei einem Gehalt von 20 mg N_2O_5 im Liter trat die Reaktion sogleich ein, bei 2 mg im Liter nach 8 Min. starke Reaktion. Destilliertes Wasser zeigte erst nach 12 Min. eine Spur von Blaufärbung. *(Zeitschr. f. anal. Chem. 1887, p. 605.)*

Leo Liebermann führt die kolorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Blei in Wässern in folgender Weise aus: Eine Lösung von 1 g Bleizucker in 1 l destilliertem Wasser (0,5461 g Blei enthaltend) dient zum Vergleich. Zwei ganz gleiche Bechergläser werden mit 200 ccm destilliertem Wasser, 10 ccm Salzsäure (1 : 3) und 20 ccm gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser beschickt, gut durchgerührt und auf eine weifse Unterlage gestellt. In das eine Becherglas wird nun eine abgemessene Menge der zu prüfenden Bleilösung getröpfelt und gut durchgerührt, in das andere aus einer Burette so viel obiger Vergleichslösung, bis die Färbung in beiden Bechergläsern gleich ist. Aus diesen Daten ist der Bleigehalt der zu prüfenden Flüssigkeit leicht zu berechnen. Aus kohlensäurehaltigen Wässern mufs zuvor durch Kochen die freie Kohlensäure entfernt werden, weil das Schwefelblei bei Gegenwart derselben eine ganz andere Farbennüance zeigt, als in kohlensäurefreien Flüssigkeiten. *(Pharm. Centralh., 1888, p. 10.)* *D.*

C. Bücherschau.

Wiener Rezept-Taschenbuch. Rezeptformeln und therapeutische Winke der k. k. Professoren Albert, Bamberge , Benedikt, Billroth, C. Braun etc., herausgegeben von Dr. Th. Wiethe, em. klin. Assistent. Wien. Druck und Verlag von Carl Fromme. 1888.

In dem 517 Seiten klein Oktav fassenden Werke wird über die Behandlungsweise der verschiedenen Krankheiten von Seiten der Wiener Herren Universitätsprofessoren berichtet und bei jeder einzelnen auf die vorzugsweise angewendeten Rezeptformeln Bezug genommen. Die Anordnung erfolgt in alphabetischer Reihe und beginnt mit der chirurgischen Klinik und dem Ambulatorium des Herrn Prof. Dr. Albert. In abgeschlossenen Kapiteln wird zunächst die antiseptische Wundbehandlung erörtert. Darauf folgen die Allgemeinerkrankungen, Krankheiten der Haut, der Knochen, des Nervensystems, der Respirationsorgane u. s. w. In derselben Weise werden die Verordnungen der betreffenden Herren Professoren aus der inneren medizinischen, der geburtshilflichen, der psychiatrischen und den übrigen Kliniken angeführt. Am Schlufs wird durch Register auf die betreffenden Krankheiten hingewiesen. So wertvoll das Taschenbuch sicher für den praktisierenden Arzt, für den Apotheker hat dasselbe weniger Interesse. *Bertram.*

Haus-Spezialitäten. Von Ph. Mr. Adolf Vomácka, Redakteur der Rundschau für Pharmacie, Chemie, Hygiene und verwandte Fächer. Mit 12 Abbildungen. Hartleben's Verlag. Wien, Pest, Leipzig.

Unter obigem Titel bringt Verfasser, dem die Apotheke schon manche wirklich praktische Neuerung und Einführung verdankt, im Anschlufs an seine bekannte in dritter Auflage erschienene Arbeit: „Unsere Handverkaufsartikel“, ein weiteres, auf die Hebung des Handverkaufs berechnetes Buch. Dasselbe zerfällt in zwei Abschnitte. In dem ersten wird die Ausstattung der verschiedenen Artikel — Beutel, Kapseln, Umhüllung, Dosen, Flaschen, Schilder etc. — besprochen und darauf hingewiesen, wie sehr nach dem alten Sprichwort „Kleider machen Leute“ durch zweckmäfsige, handliche Einrichtung, durch sauberes und gefälliges Äufsere der Absatz so mancher sich steigern läfst. Der Reklame widmet Verfasser ein besonderes Kapitel. Er erblickt in ihr geradezu das Geheimnis des Erfolges, erteilt nach verschiedenen Richtungen Winke und Anweisungen, wie diese mit Geschick auszuführen, freilich ein Feld, auf das zu folgen Geschmacksache. Im zweiten Abschnitt werden in alphabetischer Reihenfolge eine gröfsere Anzahl von Vorschriften zu Artikeln gegeben, die vorzugsweise im Haushalt allgemeine Verwendung finden und für den täglichen Gebrauch bestimmt sind. Verfasser hat sich hier insofern Beschränkung auferlegt, als er von den vorliegenden nur geprüfte und bewährt gefundene aufgeführt. Überall ist bezüglich der Ausstattung wie der Etiketten Anweisung gegeben. Ein alphabetisches Sachregister ist angefügt. *Bertram.*

Von Köhler's Medizinalpflanzen in naturgetreuen Abbildungen mit kurz erklärendem Text, herausgegeben von G. Papst, Gera-Untermhaus, liegt Lief. 27 und 28 vor. Das Doppelheft bringt den Text zu Amygdalus communis L. (Tafel 94 der 26. Lief.) und zu Quercus lusitanica Webb., var. infectoria Alph. DC. in der bisherigen Anordnung. Bei ersterer werden die von Karsten aufgestellten fünf Varietäten *α.* amara DC., *β.* dulcis DC., *γ.* fragilis DC., *δ.* macrocarpa und *ε.* persicoides charakterisiert und bei Besprechung der Bestandteile auf „Husemann, Pflanzenstoffe“ eingehend Bezug genommen. Bei Quercus ist der verschiedenen zehn Handelssorten — deutsche, französische, burgundische, griechische, chinesische, japanische etc. — gedacht, die Stammpflanze angegeben und auf die Unterschiede hingewiesen. An Abbildungen enthalten die Lieferungen 8 Tafeln, aufser Quercus (nach einer Originalzeichnung des Herrn

Prof. Schmidt-Berlin) Archangelica officinalis Hoffm. (nach der Natur von W. Müller), Juniperus Sabina L., Polygala Senega L., Smilax media Schlecht. et Cham., Sassafras officinalis Nees v. Esenb., Liquidambar orientalis Miller, Punica Granatum L. Auch auf diesen Tafeln ist die Wiedergabe, was Gesamthabitus wie die Einzelorgane anbelangt, vortrefflich, wie denn überhaupt die bis dahin ausgegebenen Lieferungen des zweiten Bandes sich denen des ersten würdig anreihen. Herausgeber, Zeichner und Verleger lassen es sich angelegen sein, berechtigten Ansprüchen zu genügen, und dem Werke ist eine allgemeinere Verbreitung namentlich in den Apotheken zu wünschen. *Bertram.*

Die Geschichte der Erde von G. A. Rofsmäfsler. Vierte Auflage. Vollständig umgearbeitet, mit neuen Illustrationen versehen und auf den Stand des heutigen Wissens gebracht von Dr. Th. Engel. Stuttgart. Verlag von Otto Weisert. 1887.

Seit der letzten Besprechung sind die Lieferungen 7—11 inkl. ausgegeben. Die siebente Lieferung behandelt die Lehre von den Versteinerungen, die Entstehung und Beschaffenheit derselben, bespricht die verschiedenen Formen bezüglich Erhaltung vorzeitlicher Tiere und Pflanzen — Abdruck, Abgufs und Steinkern —, den Verkohlungsprozefs der Braun- und Steinkohle, die Versteinerungen und deren geschichtlichen Wert. Hieran schliefst sich XI. die Formationslehre. Erörtert wird, was unter derselben zu verstehen, ihre Trennung in neptunische (sedimentäre, hydrogene) und plutonische (eruptive, pyrogene), ihre Lage und zeitliche Aufeinanderfolge und auf die Verhältnisse beider Formationen näher eingegangen. Unter XII. wird die geschichtliche Entwickelung des Baues der Erdrinde, und zwar das erste Weltalter, die archäische Periode oder Urzeit der Erde und der dieser angehörenden verschiedenen Gesteine — Gneis, Glimmerschiefer etc. — besprochen, unter XIII. das zweite Weltalter, die paläozoische Periode — Silur, Devon, Steinkohle —, und dabei ein kurzer Überblick über den Charakter dieser Zeit gegeben. Abschnitt XIV behandelt das dritte Weltalter, die mesozoische Zeit mit den drei Gliedern Trias, Jura und Kreide. Die einzelnen Perioden, ihre Verbreitung, die in ihnen vorkommenden zahlreichen pflanzlichen und tierischen Versteinerungen und Abdrücke werden wie bisher und weiterhin ausführlich erörtert und durch zahlreiche scharfe, sehr saubere Zeichnungen veranschaulicht. Die elfte Lieferung bringt den Anfang von der känozoischen Periode, der Neuzeit der Erde — viertes Weltalter —, das Tertiär, in welches die Entstehung unserer Hochgebirge und die volle Herausbildung der Klimazonen fällt. Als weiteres Merkmal der Tertiärzeit wird das Zurücktreten resp. Aussterben vieler Tier- and Pflanzenformen, das massenhafte Auftreten, die grofsartigste Entfaltung einer neuen Flora (Dikotyledonen) und Fauna — Vögel und Säugetiere —, das allmähliche Erscheinen von den heutigen nahestehenden und schliefslich mit ihnen identischen Arten.

Vorstehendes dürfte genügen, den aufserordentlich reichen, höchst interessanten Inhalt der vorliegenden Lieferungen zu dokumentieren. Die Darstellung ist bei aller Knappheit klar und anregend, trägt überall dem heutigen Stande der Wissenschaft gewissenhaft Rechnung, und ist das Werk somit dem gebildeten Publikum wie auch für Schul- und Gesellschaftsbibliotheken zu empfehlen. *Bertram.*

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstrasse 32.

1888. Juni.[1]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XV. Jahrgang, Bd. 226, Hft. 11. (3. Reihe, Bd. 26, Hft. 11.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin.

Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

Inhalt:

A. Originalmitteilungen.

Seite

A. Tschirch und J. Holfert, Über das Süfsholz 473
G. Vulpius, Zur Geschichte des Wollfettes 489
Dr. Carl Jehn, Zur Einwirkung mehratom. Alkohole auf Mischungen von Borsäure- und Natriumbicarbonatlösungen 495
Dr. F. Gerhard, Die Vorschriften der Pharmakopöe zur Ausführung der Titrationen 497
C. Hartwich, Über den Strophanthussamen 500

B. Monatsbericht.

Seite

C. Denner, Zur Prüfung des Balsamum Peruvianum 507
Gehe u. Co., Zur Prüfung des Chininum sulfuricum 507
H. Nanning, Extract. Chinae liquidum de Vrij 507
Liquor antihydrorrhoicus 508
O. Linde, Mixtura sulfurica acida 509
C. Denner, Zur Bestimmung des Quecksilberchlorids in Verbandstoffen 509
H. Trommsdorff, Sozojodol 510
Prof. Kafs und G. Vulpius, Sulfonal 511
E. Lehmann, Verbesserung des Marsh'schen Apparats . . 512
Bourquelot, Die chemische und physiolog. Untersuchung des Magensaftes 512
Beauregard, Die Entwickelungsgeschichte der spanisch. Fliege 513

Seite

Mansier, Konzentrierte Borsäurelösungen 513
Bufalini, Über die Wirkung von Cascara Sagrada 514
Bietsch und Coreil, Zum Nachweis der Fälschung von Safranpulver 514
Bondonneau und Foret, Die Verzuckerung von Stärkemehl durch Säuren 514
Jungfleisch und Léger, Isomere des Cinchonins . . . 515
Chastaing und Barillot, Morphin mit Schwefelsäure und zweibasischen Säuren . . 515
Köchlin und Witt, Die Indophenole in der Färberei . 515
Vitali, Der Nachweis von Vergiftungen durch Ätzalkalien . 516
Lechartier, Gefrierenlassen von Apfelwein 516

Ausgegeben den 15. Juni.

Lechartier, Erwärmen von Apfelwein 517
Brown, Die chem. Wirkung von Bacterium Aceti 517
Gayon, Der Nachweis von Aldehyden im Handelssprit . 517
Broyer und Petit, Geruchsreinigung der Branntweine . 518

C. Bücherschau.

Beckurts u. Hirsch, Handbuch der prakt. Pharmacie . 518
Dr. H. Hager u. Dr. E. Holdermann, Hager's Untersuchungen 519
Dr. Hugo Amsel, Grundzüge d. anorgan. u. organ. Chemie als Leitfad. u. zu Repetit. f. Mediz., Pharmaceuten u. Chemiker etc. 519
Joaquim doz Santos e Silva, Faktoren-Tabellen zur Ausführung chemischer Rechnungen 520
Dr. Emil Jacobsen, Chem.-technisches Repertorium . . . 520
Dr. Hugo Schulz, Grundrifs der praktischen Arzneimittellehre 520

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 ℳ.

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstrafse No. 3/4, einzusenden.

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3300 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Als alleinige Spezial-Fabrikation:

Analysen-Wagen von höchster Leistung, eigener Konstruktion,
Präzisions-Wagen von gediegener und zuverlässiger Arbeit,
Spezifische Wagen nach Rumann, nach neuesten und besten Erfahrungen,
Tarier- und Handwagen und deren Bestandteile,
Analytische, Medizinal- und Handels-Gewichte

liefert für den Export in alle Länder an seine Vertreter, — für **Deutschland direkt an den Konsumenten ohne Zwischenhandel:**

F. Sartorius, Göttingen,
Fabrikant und Konstrukteur.

Illustrierte Preislisten gratis. [*]

// ARCHIV DER PHARMACIE.

26. Band, 11. Heft.

A. Originalmitteilungen.

Über das Süfsholz.

Von A. Tschirch und J. Holfert.

Im Folgenden geben wir eine kurze Darstellung der Entwickelungsgeschichte und des anatomischen Baues der Wurzeln und Ausläufer der Süfsholzpflanze, Glycyrrhiza glabra. Anhangsweise soll alsdann einiger seltenerer Süfsholzarten gedacht werden.

Das centrale primäre Bündel der Wurzel von Glycyrrhiza glabra ist radial diarch, triarch oder tetrarch, meist ist es triarch oder tetrarch und die drei bezw. vier weniggliedrigen Gefäfsstreifen bilden alsdann einen drei- bezw. vierstrahligen Stern (Fig. 1, pI, pII, pIII). Schon frühzeitig wird das Bündel collateral; bereits in ganz zarten Wurzeln findet man zwischen den Strahlen dieses Sternes grofse sekundäre Gefäfsgruppen, welche bereits von vereinzelten Bastzellen begleitet werden, und vor diesen, den Siebteil bescheidend, reichgliedrige Bastzellgruppen (Fig. 1, b).

Gleichfalls sehr frühzeitig tritt unter der verkorkten Endodermis in dem Pericambium lebhafte Korkbildung ein, die zur Entstehung eines inneren Korkmantels von nicht selten vier Reihen Korkzellen führt. Durch diese innere Korkbildung wird die primäre, die Reste der Wurzelhaare tragende Rinde aus dem Saftverkehr ausgeschieden, ihre Zellen werden braun, das Gewebe stirbt ab und wird sehr frühzeitig ganz oder teilweise abgeworfen (Fig. 1). Schliefslich liegt die vielzellige innere Korkscheide ganz aufsen; doch selbst an alten Wurzeln sind Reste der primären Rinde noch oftmals zu finden. Sie bedecken alsdann die Wurzeloberfläche als braune Schuppen.

Bei der ganz jungen Wurzel liegt im Centrum des Ganzen ein Gefäfs; von ihm strahlen die primären Gefäfsplatten aus. Bei weiterer Entwickelung treten in dem centralen, dieses Gefäfs umgebenden Holzparenchym Teilungen ein, die zur Bildung eines, allerdings niemals

erhebliche Mächtigkeit erreichenden, Markes führen. Bei einer 3 bis 4 mm dicken Wurzel bestand das centrale Markparenchym nur aus fünf Zellen (Fig. 1m), bei einer Wurzel von 8 bis 10 mm Dicke aller-

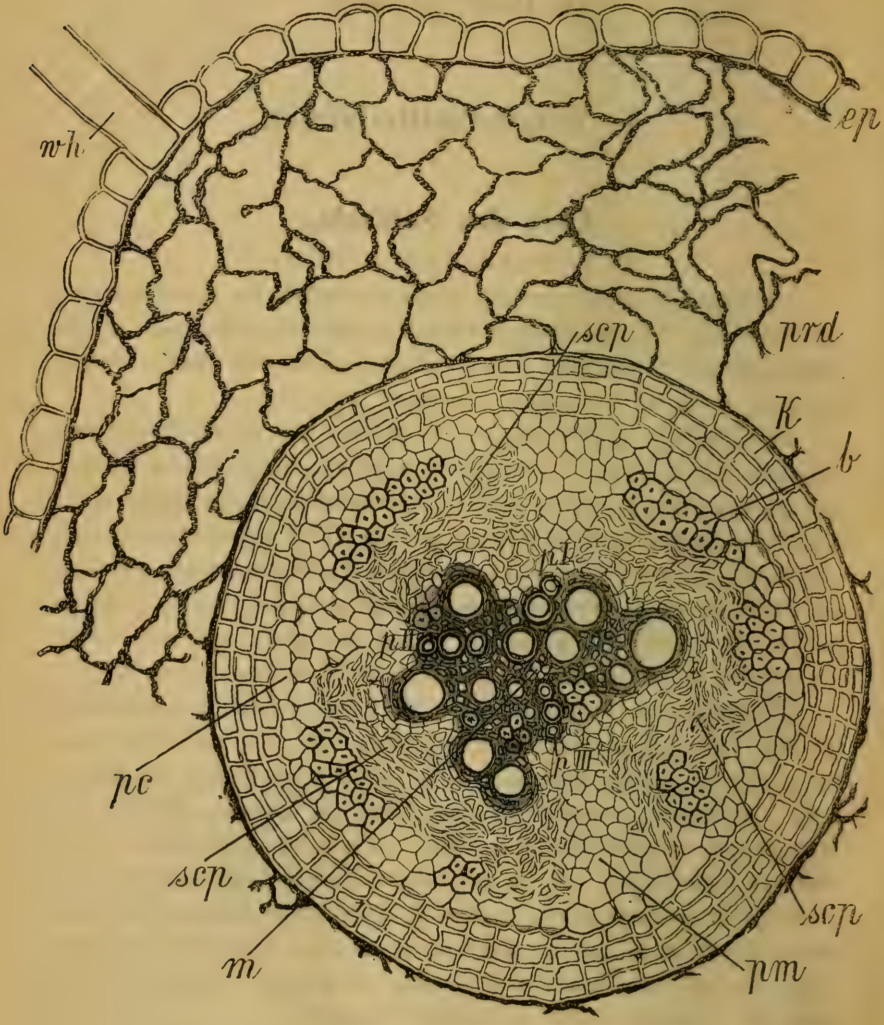


Fig. 1. Querschnitt durch eine junge Wurzel von Glycyrrhiza glabra mit triarchem Bündel.

ep Epidermis, wh Wurzelhaar, prd primäre Rinde, k Kork, b Bastzellgruppen, scp aufsen obliterierter, innen leitender Siebteil, pc Pericambium, pI, II, III primäre Gefäfse, pm primäre Markstrahlen, m Anlage des Markes.

dings schon aus ca. fünfzig. Irgendwie erheblich ist es aber auch hier nicht und dadurch unterscheiden sich hier wie anderwärts die Wurzelorgane von den Stammorganen aufs leichteste und bestimmteste, denn bei letzteren ist schon in den jüngsten Entwickelungsstadien ein mächtiges Mark vorhanden.

Bei einer 3 bis 4 mm dicken Wurzel erkennt man die primären Gefäfsgruppen noch vortrefflich, da von ihnen breite primäre Markstrahlen (pm) ausstrahlen. Das sekundäre Holz besitzt schon in diesem Stadium radial strahlige Anordnung. Zwischen den drei bis vier primären Gefäfsgruppen liegen ziemlich im Centrum drei bis vier Bündel und diese strahlen nach aufsen fächerförmig aus. Die Zahl der Fächerstrahlen betrug hier drei bis fünf; sie werden von sekundären Markstrahlen getrennt.

Bei einer 8 bis 10 mm dicken Wurzel sieht man die primären Gefäfsgruppen und die drei oder vier breiten primären Markstrahlen immer noch deutlich, wennschon etwas verschoben. Die zwischen letzteren liegenden Holzpartien zeigen jetzt schon zehn bis dreizehn Fächerstrahlen. Die primäre Rinde ist nur noch in kleinen Fetzen vorhanden. In späteren Stadien wird der Bau des primären Xylems undeutlich. Primäre und sekundäre Gefäfse unterscheiden sich in der Anlage bereits auffallend durch ihre verschiedene Weite und ist die Verschiedenheit selbst benachbarter primärer und sekundärer Gefäfse eine ganz bedeutende.

In einem 8 mm starken Ausläufer messen die Lumina der primären Gefäfse 8 bis 40 mik., die der sekundären 100 bis 150 mik. In einer ganz jungen 2 mm starken Wurzel wurden die Werte 5 bis 11 und 22 bis 55 mik. gefunden.

Die Entwickelungsgeschichte der Althaeawurzel hat in den ersten Stadien viel Ähnlichkeit mit der der Glycyrrhizawurzel, nur ist das primäre Bündel pentarch. Die primäre Rinde wird auch bei der Althaea frühzeitig durch reichliche Korkbildung innerhalb der Endodermis abgeworfen. Eine 1 mm dicke Wurzel ist schon von dem sekundären Binnenkork bedeckt. Bei Angelica offic. ist dies dagegen nicht der Fall. Hier, wo das primäre Bündel diarch zu sein pflegt, wird die Wurzel z. Z. des Abwerfens der primären Rinde nur von der verkorkten Endodermis umgeben. (Tschirch.)

Die Ausläufer von Glycyrrhiza sind wie typische Stengelorgane gebaut. In einem 3 mm dicken Ausläufer (Fig. 2) findet man einen weiten, undeutlich fünfeckigen Kreis von 22 collateralen Gefäfsbündeln, die ein weites Mark umschliefsen und durch Mark- bezw. Rindenstrahlen von

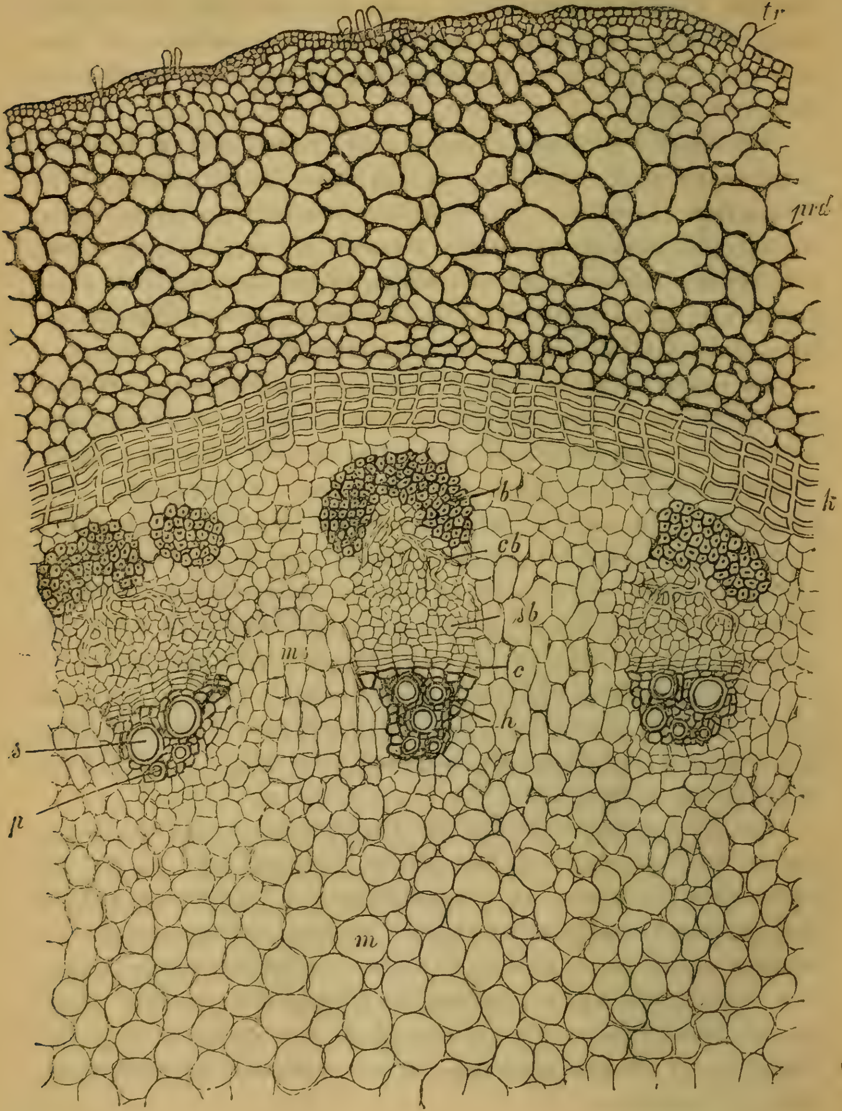


Fig. 2.

Querschnitt durch einen jungen Ausläufer von Glycyrrhiza glabra.

prd primäre Rinde, tr Haare, k Kork, b Bastzellgruppen, cb obliterierter (primärer), sb funktionierender (secundärer) Siebteil, c Cambium, h Holzteil, p primäre, s secundäre Gefäſse, ms Markstrahlen, m Mark.

einander getrennt sind. Durch die Thätigkeit von interfascicularem Cambium wird die Zahl der einzelnen, den Gefäfsbündelkreis bildenden Gefäfsbündel derartig vermehrt, dafs in einer 15 mm dicken Wurzel sich schon 45 durch bis an das Mark reichende, primäre Markstrahlen von einander getrennte Bündel finden, die nach aufsen zu wieder in zahlreiche durch sekundäre Markstrahlen getrennte Holzstrahlen auslaufen, so dafs am Cambium die Zahl der durch sekundäre und primäre Markstrahlen getrennten Bündel oft 90 bis 100 beträgt. Die primären Holzgruppen liegen hier stets an dem inneren Ende des betreffenden Holzstrahles, nie (wie bei der Wurzel) zwischen den sekundären Holzbündeln.

Ausläufer von dieser Dicke und diesem Bau bilden das Gros der in Deutschland gebräuchlichen officinellen Droge, in der sich nur selten echte Wurzeln vorfinden; aus dem einfachen Grunde, weil die Pflanze nur eine Wurzel, aber zahlreiche Ausläufer bildet.

Bemerkenswert erscheint es, dafs auch in den Ausläufern innerer Kork gebildet wird. Dort, wo diese Bildung bei der Wurzel stattfindet, in der das Bündel unmittelbar umgebenden Partie, da tritt sie auch hier ein. Da diese innere Korkbildung auch hier sehr frühzeitig, wenn auch nicht so frühzeitig wie bei der Wurzel, beginnt, und uns ganz junge Ausläufer nicht zur Verfügung standen, konnten wir nicht feststellen, ob die Korkbildung in der den Gefäfsbündelkreis umgebenden Stärkescheide oder im Pericycle van Tieghem's ihren Anfang nimmt. Jedenfalls liegt an der Stelle, wo die Stärkescheide zu suchen wäre, schon bei einem 2 mm starken Ausläufer ein mehrzelliger ringsum laufender Korkmantel (Fig. 2 k) und die aufserhalb dieses Mantels sich findende primäre Rinde ist braun und abgestorben (Fig. 2 prd). Später wird dieselbe ganz abgeworfen, doch sind selbst in der Droge noch oftmals Reste derselben aufzufinden. Merkwürdig erscheint es, dafs die Epidermiszellen der primären Rinde der Ausläufer wurzelhaarartig ausgestülpt sind[1]) (Fig. 2 tr).

Der Bau der älteren Ausläufer, wie sie in der Droge vorherrschen, ist folgender:

Zu äufserst liegen die abgestorbenen Reste der primären Rinde; doch fehlen dieselben bisweilen ganz. Dann folgt der Kork, 10 bis

---

[1]) Wurzelhaare an unterirdischen Stengelorganen sind selten. Sehr schön ausgebildet sind sie, wie der eine von uns (T.) fand, an den unterirdischen stärkeführenden Knollen einiger Equisetumarten.

25 Zelllagen dick, der sich von innen her aus dem in Bildungsthätigkeit bleibenden Phellogen in dem Mafse erneuert, wie er aufsen abstirbt. In der unter dem Kork liegenden Rindenpartie finden sich Bastzellen und sehr zerstreute obliterierte Protophloëmbündel.

Die sekundäre Rinde (Innenrinde) ist in radialer Richtung von breiten Rindenstrahlen typischer Form, deren Zellen namentlich Stärke (und fettes Öl) enthalten, durchzogen. Die ziemlich starkwandigen Siebröhren und Cambiformzellen sind nur unmittelbar an der übrigens wenig deutlichen Cambiumzone normal entwickelt und funktionierend; schon in der unmittelbar daran grenzenden Zone sind sie obliteriert, d. h. durch den Turgor der benachbarten Zellen, besonders des Phloëmparenchyms, zusammengedrückt. Die Streifen und Bänder dieser obliterierten Siebelemente (Hornprosenchym, Keratenchym, Wigand) durchziehen in oft sehr zierlichen Figuren das Quer- und Längsschnittbild des Siebtheiles und sehen auf den ersten Blick wie Wandverdickungen aus. Doch erkennt man noch deutlich das spaltenförmige Lumen der Zellen (Fig. 4). Über die Art dieser Obliteration soll weiter unten gesprochen werden.

Siebröhren und Cambiform werden von Phloëmparenchym begleitet, welches reichlich Stärke, fettes Öl und Kalkoxalat in charakteristischen Krystallen (Einzelkrystalle und Zwillinge) führt. Letztere sind besonders in der Umgebung der zahlreichen, den Siebteil durchsetzenden Bastzellgruppen in sogenannten Kammerfasern enthalten. Die Bastzellen sind stets stark verdickt. Sie lassen eine auf Phloroglucin-Salzsäure stark reagierende primäre Membran (Intercellularsubstanz), eine schmale, nur verhältnismäfsig wenig auf Phloroglucin reagierende sekundäre Verdickungsschicht und eine breite, helle tertiäre Schicht (um das Lumen) erkennen, die gar nicht oder fast gar nicht auf Phloroglucin reagiert. Der Hauptmasse nach besteht die Wand der Fasern also aus Cellulose.

Der Holzkörper besteht aus namentlich an der Peripherie sehr zahlreichen und sehr weiten Gefäfsen; im allgemeinen differiert die Weite der Gefäfse sehr erheblich. Die weitesten zeigen etwa 170 Mik. lichte Weite, die kleinsten 25 Mik., die meisten 100 bis 130 Mik. Die Wandung zeigt je nach der Weite der Gefäfse verschiedene Skulpturierung: die engsten besitzen kurze spaltenförmige Tüpfel, die mittleren meist sehr eng aneinander liegende leiter- und netzartige Verdickungen der Membran, die weitesten schief reihenförmig angeordnete rhombisch-

spaltenförmige Tüpfel. Die Perforationsstellen der Querwände sind gut wahrzunehmen, die Gefäfswand ist daher deutlich gegliedert, die Tüpfelung der Wandung tritt auch im Querschnitt deutlich hervor.

Begleitet werden die Gefäfse von Stärke (und Öl) führendem Holzparenchym. Auch im Holzkörper finden sich zahlreiche Bastzellgruppen, die man aber konsequenterweise als Libriform bezeichnen mufs, obgleich sie in nichts von denen der Rinde abweichen. Auch diese begleiten krystallführende Zellen, bezw. Krystallkammerfasern. Die im Querschnitt oft stark radial gestreckten dünnwandigen Zellen der Markstrahlen führen, wie die der Rindenstrahlen, Stärke und Öl.

In allen parenchymatischen Elementen der Wurzel ist Glycyrrhizin enthalten. Setzt man daher konzentrierte Schwefelsäure hinzu, so färbt sich das ganze Gewebe strohgelb. Die Membranen der Gefäfse und der Bastzellen speichern, erstere in ihrer ganzen Membran, letztere in den äufseren Schichten, den gelben Farbstoff aufs begierigste auf, bevor sie sich in der Schwefelsäure lösen (eine für Glycyrrhiza charakteristische Reaktion).

Die Stärkekörner sind klein, rundlich-spindelförmig, rundlich-eckig, ei- oder stäbchenförmig, meist einzeln, selten zu zweien zusammengesetzt. Die Mehrzahl der Stärkekörnchen ist 1,5 bis 7 Mik. grofs, die gröfseren messen 8 bis 20 Mik., selten bis 30 Mik.

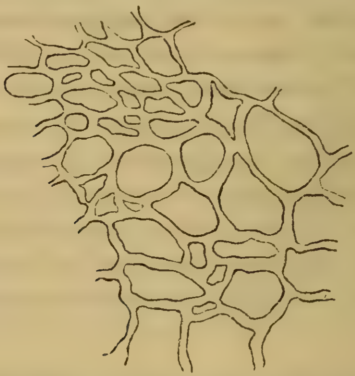
Es sei zuletzt der Obliteration der Siebröhren gedacht, einer der Glycyrrhiza in ausgedehntem Mafse zukommenden Eigentümlichkeit. De Bary bemerkt in seiner Anatomie über diese Erscheinung, welche übrigens auch an sehr zahlreichen anderen Pflanzen beobachtet wird, folgendes:

„Die mit weichen Wänden versehenen Elemente, speziell die Siebröhren, erfahren mit der Verschiebung, welche durch das Wachstum bedingt wird, Veränderungen, welche im allgemeinen in Schwinden des Inhalts und Zusammensinken der Wände bestehen und in Kürze als Obliteration bezeichnet werden können. Da diese unter dem Zusammenwirken des in tangentialer und radialer Richtung erfolgenden, von der Dilatation und dem Widerstand der Oberfläche herrührenden Druckes geschieht, so liegt es nahe, in diesem die Ursache der Obliteration zu finden. Es fragt sich jedoch, ob nicht eine vom Druck unabhängige Veränderung der obliterierenden Organe, speziell ihres Inhalts, die primäre, und der Druck nur eine mitwirkende Ursache der Erscheinung ist.

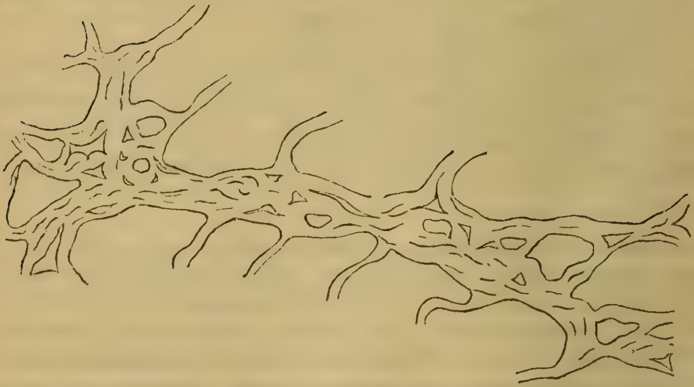
Die obliterierten Siebröhren erscheinen bis zum Schwinden ihres Lumens von den Seiten her zusammengedrückt. Ihr Bau, auch der der

siebtragenden Gliedenden, wird undeutlich, bis zur Unkenntlichkeit; ihre Wände erscheinen wie leicht aufgequollen, doch liegen keine Messungen vor, welche eine Quellung wirklich erweisen. Wo die Röhren einzeln stehen, sind sie nach dem Zusammensinken leicht zu übersehen, sie scheinen auf den ersten Blick ganz verschwunden. Wo sie zu gröfseren

Fig. 3 und 4. Siebstränge eines älteren Ausläufers.
(Beide mit der Camera aufgenommen.)



a) Uncollabiert (in der Nähe des Cambiums).



b) Collabiert (in der Nähe der Mittelrinde).

Gruppen zusammengestellt sind, erscheint die Gesamtheit ihrer Membranen auf Durchschnitten, zumal Querschnitten, wie eine homogene, gelatinöse (trocken knorpel- oder hornartige) Masse, in welcher die komprimierten Lumina als enge krumme Spalten oder Striche, die ursprünglichen Seitengrenzen als undeutliche Linien sichtbar sind. Da sich die beschriebene

Erscheinung oft anscheinend gleichförmig über den ganzen Querschnitt einer gröfseren Siebröhrengruppe erstreckt, so ist zu untersuchen, inwieweit auch die ursprünglich die Röhren begleitenden (Cambiform-)Zellen an der Obliteration beteiligt sind.

Die Obliteration der Siebröhren beginnt in den ältesten äufseren Rindenzonen und schreitet mit der Dilatation in centripetaler Richtung fort. Sie scheint je nach dem Einzelfall mehr allmählich oder plötzlich einzutreten, worüber noch nähere Untersuchungen anzustellen sind."

Es ist nun nicht richtig, den Druck als sekundäre Ursache der Obliteration anzusehen, vielmehr bewirkt derselbe, sobald die Siebröhren aufhören dem Saftverkehr zu dienen und ihren Inhalt verloren haben, allein und ausschliefslich den Collaps. Jedenfalls rührt der Verschlufs der nicht mehr funktionierenden Siebelemente nicht von einer vermehrten Ablagerung von Cellulose auf der Wand, d. h. nachträglicher Wandverdickung, her. Zahlreiche, sorgfältig angestellte Messungen dienen als Belege für die Richtigkeit dieser Behauptung.

In einem jüngeren, 8 mm starken Ausläufer betrug die durchschnittliche Stärke der Siebröhrenwandung in der Nähe des Cambiums 1,872 Mik.[1]) In einem collabierten Strange desselben Ausläufers betrug die durchschnittliche Stärke 2,236 Mik. Die Differenz ist also 0,364 Mik. In einem 18 mm starken Ausläufer betrug die durchschnittliche Stärke der Siebröhrenwandung eines der ältesten, an der Peripherie gelegenen Stränge 2,392 Mik. Die Verdickung hat also um nur 0,156 Mik. zugenommen. Die volle Stärke ihrer Wand erhalten die Siebröhren also schon bald nach dem Abscheiden aus dem Cambium zu einer Zeit, wo sie noch als Leitungsorgane funktionieren.

Eine nachträgliche Quellung, wie De Bary vermutet, tritt jedenfalls nicht ein.

Darüber, dafs die Cambiform- und Geleitzellen gleichfalls der Obliteration unterliegen, herrscht kein Zweifel.

Die Obliteration ist bei Glycyrrhiza jedenfalls keine plötzliche, sondern eine mit dem allerdings sehr bald erfolgenden Austritt der Siebröhren aus dem Saftverkehr beginnende, dann aber in dem Mafse des Dickenwachstums der starkwandigen Elemente gleichmäfsig fortschreitende.

Jedenfalls — das geht klar aus dem ganzen Verhalten hervor —

---

[1]) Es ist dies der Durchschnitt der an 20 verschiedenen Stellen eines Stranges gefundenen Werte. Dasselbe gilt von den folgenden Werten.

werden die auf diese Weise obliterierten Siebröhren verschlossen. Sie funktionieren nicht mehr als Leitungsorgane, sind also aus dem Saftverkehr ausgeschlossen.

Was ist nun die physiologische Bedeutung dieses Verschlusses und dieses Ausschaltens aus dem Saftverkehr?

Wenden wir unsere Blicke zunächst zum Holzkörper der Pflanzen, so tritt uns hier eine, wenn auch morphologisch nicht ähnliche, so doch in ihrem Effekt ganz analoge Erscheinung entgegen: die Kernholzbildung. Es ist eine weit verbreitete Erscheinung bei den Holzpflanzen, dafs die älteren Partien des Holzkörpers, besonders des Stammes, mit fortschreitender Vermehrung des Splintes allmählich aus dem Saftverkehr dadurch ausgeschlossen werden, dafs die Lumina der Gefäfse und Tracheïden durch Gummi oder Harz verstopft werden. Dadurch entsteht ja das sogenannte Kernholz, welches sich (in sehr charakteristischer Weise bei Lignum Guajaci, Campechian., Fernambuci) durch seine andere Farbe scharf vom Splint sondert, dessen Zellen zum Teil wenigstens unverstopft, also leitend geblieben sind. Durch dieses Verstopfen der Elemente eines Teiles des wasserleitenden Holzkörpers werden dieselben aus der Leitungsbahn ausgeschlossen, letztere also verengt.

Wenn man sich nun darnach umsieht, ob eine derartige Einengung der Leitungsbahnen auch in der Rinde sich findet, so wird man merkwürdigerweise bald überall analoge Verhältnisse finden. Da in letzterer infolge der quantitativ erheblich geringeren Versorgung mit neuen Elementen seitens des Cambiums die Leitungsbahnen ohnehin nicht sehr breit angelegt sind, die primäre, ja sogar ein Teil der sekundären Rinde zudem durch Borkenbildung oft abgeworfen wird, so sollte man freilich erwarten, dafs wenigstens die übrigbleibenden Siebelemente vollständig der Leitung der plastischen Stoffe erhalten blieben. Dem ist jedoch nicht so. Vergleichende Untersuchungen an sehr zahlreichen Pflanzen haben dem einen von uns (T.) vielmehr gezeigt, dafs oft sehr frühzeitig die Siebelemente fast der ganzen Rinde bis auf eine schmale, dem Cambium angrenzende Zone verschlossen werden, also aus dem Leitungsgewebe ausscheiden. Dieser Verschlufs geschieht auf doppelte Weise, einmal durch unmittelbar nach dem Abscheiden aus dem Cambium erfolgende geringe Verdickung der Cellulosewand und dann hauptsächlich durch Zusammenpressen der bekanntlich mechanischer Aussteifungen (wie wir sie bei den Gefäfsen in Form von Ringen, Spiralen etc. finden) entbehrenden Siebelemente durch das umgebende Rindengewebe. Das so

entstehende charakteristische Gewebe, das den Eindruck von von zarten Spalten durchzogenen Cellulosebalken macht, ist besonders bei älteren Stammrinden weit verbreitet, aber auch in Wurzeln häufig — besonders schön bei Glycyrrhiza — und bekannt unter dem Namen Keratenchym oder Hornprosenchym (Wigand). Es ist, wie uns entwickelungsgeschichtliche Untersuchungen lehrten, hervorgegangen aus den Siebröhren, Geleitzellen und dem Cambiform (Rauwenhoff, Möller, Oudemans, Tschirch). Als Verstopfungsmittel wählt die Pflanze also im Siebteil in erster Linie seitliches Zusammenpressen der Elemente und, wie die oben angeführten Messungen zeigen, in zweiter Linie erst die Wandverdickung, während sie im Holzteil, dessen Elemente infolge der mechanischen Aussteifungen ein seitliches Zusammenpressen nicht zulassen und dessen in den Dauerzustand übergegangene Zellen infolge der starken, bis zum Schwinden vorschreitenden Reduktion des lebensthätigen Plasmaleibes weitere Wandverdickungen nicht bilden können, zur Sekretion von Gummi und Harz schreitet. Jedenfalls können wir aber, ebenso wie wir im Holzkörper den leitenden Splint von dem aus der Leitungsbahn ausgeschiedenen Kernholze unterscheiden, auch in der Rinde ein leitendes Leptom und ein von der Leitung ausgeschlossenes unterscheiden. Die leitenden Elemente sind immer die jüngsten der Rinde und des Holzes.

Dafs das wasserleitende Gewebe in Stamm und Wurzel so viel mal stärker entwickelt ist als das eiweifsleitende, erscheint nicht auffallend, denn der Holzkörper mufs ja das gesamte Wasser zu den Blättern hintransportieren, dessen Menge bei einem reichbelaubten Baume im Sommer leicht bis zu 2000 l pro Tag anwachsen kann, während die Menge des abwärts transportierten plastischen Materials dem gegenüber verschwindend klein erscheint.

Ob die oben erörterte Einengung der Leitungsbahnen etwa davon herrührt, dafs die trachealen und Leptomelemente nur eine bestimmte Zeit zu funktionieren vermögen, bleibe dahingestellt. Jedenfalls ist der Verschlufs des trachealen Systems durch ein Gummi- bezw. Harzsekret in seiner Wirkung ganz analog der Keratenchymbildung im Leptom (Siebteil).

Aufser den zwei officinellen Süfsholzarten wurde der anatomische Bau von fünf weiteren, von Gehe & Co. übersandten Mustern untersucht, nämlich eines chinesischen, eines kaukasischen und eines sog. ungeschälten russischen Süfsholzes, sowie zwei Muster afrikanischer Provenienz.

Bemerkt sei, dafs sämtliche Objekte als von Glycyrrhiza abstammend erkannt wurden, denn ihre Identität dürfte

1. durch die übereinstimmende Anwesenheit obliterierter Siebröhrenstränge,
2. durch die vollständige Übereinstimmung von Libriformgruppen und Bastzellgruppen, sowohl in ihrer Form wie in ihrer Anordnung und Verteilung,
3. durch ihren Zellinhalt und die gelbe Färbung ihrer Holzteile bei der Schwefelsäurereaktion,
4. endlich durch das teilweise Vorhandensein von Resten primärer Rinde

hinreichend erwiesen sein. Ob jedoch G. glabra α-typica oder G. glabra β-glandulifera oder G. echinata oder andere Arten und Varietäten die Stammpflanzen des chinesischen, kaukasischen und des sog. ungeschälten russischen Süfsholzes sind, konnte mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden.

1. Spanisches Süfsholz

(Rad. Liquiritiae).

Die Droge ist aufsen graubraun und mit langen, parallel verlaufenden heller gefärbten Längsrunzeln versehen. Die meisten Stücke zeigen Knospen oder die Anlage zu solchen. Quer verlaufende Korkleisten sind vorhanden, aber meist sehr schwach hervortretend. Die Droge sinkt in Wasser unter.

Das Lupenbild des Querschnittes zeigt ein geringes Mark, welches in zahlreiche Markstrahlen ausläuft. Die Markstrahlen setzen sich im Phloëmteile als Rindenstrahlen fort und verlaufen in der Mittelrinde mit gleichbleibender Stärke oder gegen das Ende schwach verbreitert. Der Holzkörper hat die Stärke von $^2/_3$ des Halbmessers und läfst schon im Lupenbilde die Öffnungen der Gefäfse erkennen. Ein deutlicher Cambiumring bildet die Begrenzung zwischen Holzkörper und Innenrinde. Letztere, von den Rindenstrahlen durchzogen, ist dichter als das Holz. Die Mittelrinde ist nur schmal; eine mehrreihige Korkzellschicht bildet die Aufsenrinde.

2. Geschältes russisches Süfsholz

(Rad. Liquirit. mundata).

Diese Droge ist stets geschält im Handel und ist leichter als Wasser.

Das Lupenbild des Querschnittes zeigt, dafs die Rinde bis fast an das Cambium abgetrennt ist. Wo Reste der Innenrinde vorhanden sind, sind die vorhandenen Siebröhren, dem Typus der Glycyrrhiza entsprechend, ebenfalls obliteriert. Im Xylemteil prävalieren die Gefäfse gegen die Libriformbündel. Das Mark, wenn vorhanden, ist von erheblicher Mächtigkeit.

Eine Eigentümlichkeit ist die namentlich bei gespaltenen Wurzeln zuweilen vorkommende Verkorkung der peripherischen Markpartien, welche als eine Wundkorkbildung anzusehen ist. Die Korkzellen sind tangential gestrekt, in radialer Richtung stark verdickt und mit braunem Inhalt erfüllt. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich nicht.

3. Kaukasisches Süfsholz.

Diese Droge ist aufsen graubraun, mit unregelmäfsigen Längsrunzeln und grofsen Korkwarzen versehen, welche sich jedoch keineswegs leistenförmig verbreitern. Knospen sind zahlreich vorhanden; die Droge schwimmt auf Wasser.

Der Querschnitt zeigt ein $^2/_3$ bis $^3/_4$ des Halbmessers einnehmendes schmutzig gelbes Holz mit weiten Gefäfsöffnungen und reichliches Mark. Der Durchmesser der Muster beträgt 10 bis 15 bis 18 mm. Ihr anatomischer Bau gleicht demjenigen älterer Ausläufer von Gl. glabra (s. oben S. 477).

Gehe & Co. bemerken über diese Droge:

> „Zu dem kaukasischen Süfsholz von Karl Krause in Tiflis, Februar 1886, wird uns geschrieben, dafs die Wurzeln in langen Stücken mit Stricken umwunden versandt werden. Regelmäfsig im Markte befindliche Ware ist es nicht. Es wird in Rufsland zu Succus verarbeitet, der aber, von Glycyrrhiza echinata abstammend, nicht beliebt ist.“

4. Ungeschältes russisches Süfsholz.

Die Droge ist aufsen rotbraun, hin- und hergebogen, mit kurzen, unregelmäfsigen Längsrunzeln versehen, durch deutliche und zahlreiche

Korkleisten quer geringelt. Knospenanlagen sind nicht zu erkennen. Die Droge sinkt im Wasser unter.

Der Querschnitt zeigt ein hochgelbes Holz, welches $^2/_3$ bis $^3/_4$ des Halbmessers einnimmt, und ein nur kleines Mark. Zwischen den primären Markstrahlen treten die sekundären deutlich hervor. Die Muster haben einen Durchmesser von 8 bis 10 mm. In dem allerdings über 200 Zellen umfassenden Marke liegen ungefähr am Fufse der undeutlich als primäre zu erkennenden Markstrahlen und ringsum von Markzellen umgeben vereinzelte primäre Gefäfse von nur 21 bis 35 mik. lichter Weite, begleitet von vereinzelten Libriformzellbündeln. Ihre gegenseitige Stellung läfst auf primär-triarchen Bau schliefsen, doch ist dieselbe durch das seitlich entstandene Mark stark verschoben. Diese Verhältnisse lassen keinen Zweifel darüber, dafs man es im vorliegenden Falle mit einer Wurzel zu thun hat, und zwar entspricht der Bau demjenigen einer sehr alten Wurzel von G. glabra (s. oben S. 475).

Gehe & Co. schreiben hierzu:

> „Das Muster aus Südrufsland vom 26. Januar 1886 stammt aus Zarizyn an der Wolga (zwischen Saratow und Astrachan). Es gilt davon dasselbe wie vom kaukasischen. Über die Quantitäten, die von beiden gesammelt und in den Handel gebracht werden, ist uns leider nichts bekannt.“

5. Chinesisches Süfsholz.

Diese Droge ist aufsen grau, mit starken, langen, parallel verlaufenden Längsrunzeln versehen. Der Korkbesatz bildet schmale Längsleisten; Knospen sind vorhanden; die Droge schwimmt auf Wasser.

Der Querschnitt zeigt ein blafsgelbes Holz und eine ebenso gefärbte Rinde, beide von ziemlich gleicher Stärke, und ein reichliches Mark. Fetzen primärer Rinde zeigen sich auf dem Querschnitte deutlich und reichlich. Das vorliegende Muster besitzt einen Durchmesser von circa 2 mm. Sein anatomischer Bau ist identisch mit dem eines jungen Ausläufers von Gl. glabra (s. oben S. 477).

Hierzu bemerken Gehe & Co.:

> „Das als chinesisches bezeichnete Muster ist schon seit vielen, etwa dreifsig, Jahren in unserer Sammlung und wir wissen Näheres nicht darüber.“

6. Afrikanisches Süſsholz.

Von dieser Sorte liegen zwei, von Gehe & Co. mit der Bemerkung: „Aus Tripolis, Januar 1886“ übersandte Muster vor.

Beide sind auſsen graubraun, mit längsgestreckten dunkleren Korkwarzen besetzt, doch zeigt das eine der beiden Muster, an welchem der Kork besonders stark entwickelt ist, auſserdem eine Querringelung. Knospen besitzen beide, auch schwimmen beide auf Wasser.

Im Querschnitt stimmen beide in der Gröſse des vorhandenen Markes ($^1/_6$ des Halbmessers) überein. Das gelbe Holz umfaſst $^2/_3$ des Halbmessers. Von jeder der beiden Arten liegt ein jüngeres Exemplar von 1 cm Durchmesser und ein älteres von 1,8 bis 2 cm Durchmesser vor. Im übrigen zeigen die Muster in Aussehen und Querschnitt groſse Ähnlichkeit mit dem oben beschriebenen kaukasischen Süſsholz. Beide sind Ausläufer.

Es war nun die Frage, ob die eben beschriebenen Süſsholzarten sämtlich Ausläufer sind.

Zwei Momente sind hierfür maſsgebend:

1. das Vorhandensein von Knospen,
2. die Anwesenheit von groſsem Mark.

Knospen zeigen:

a) das spanische Süſsholz,
b) das kaukasische,
c) das chinesische,
d) das afrikanische.

Keine Knospen hat:

das ungeschälte russische.

Nicht zu ersehen ist dies selbstverständlich bei:

dem geschälten russischen Süſsholz.

Reichliches Mark ist vorhanden bei:

a) dem kaukasischen Süſsholz,
b) dem chinesischen.
c) dem afrikanischen.

Geringes Mark ist vorhanden bei:

a) dem spanischen Süfsholz,
b) dem ungeschälten russischen.

Stücke mit reichlichem Mark und solche mit geringem Mark kommen in ungefähr gleicher Menge vor in:

dem geschälten russischen Süfsholz.

Es geht hieraus klar hervor, dafs

a) das kaukasische,
b) das chinesische,
c) das afrikanische Süfsholz

sicher Ausläufer sind, denn beide Momente sind bei ihnen in ausgesprochenem Mafse vorhanden. Es ist gleichfalls nicht zu bezweifeln, dafs

das spanische Süfsholz,

wenn nicht ganz, so doch vorwiegend, aus Ausläufern besteht, denn fast sämtliche Stücke zeigen reichliche Knospenanlagen, und es scheint das nicht sehr bedeutende Mark eine Eigentümlichkeit der G. glabra typica zu sein, weshalb zu vermuten sein dürfte, dafs diese die einzige der fünf beschriebenen Drogen sei, welche von dieser Varietät abstammen.[1])

Zweifellos als Wurzel anzusprechen ist das vorliegende Muster

des ungeschälten russischen Süfsholzes.

Ausläufer und Wurzeln scheinen, wie dies auch die Pharmakopöe bemerkt, in annähernd gleicher Menge vorzukommen in

dem geschälten russischen Süfsholz.

---

[1]) Dafs jedoch das kaukasische Süfsholz, wie Gehe bemerkt, von G. echinata abstammen soll, ist nicht wohl anzunehmen, da die Wurzeln und Rhizome dieser Art gar nicht süfs schmecken sollen, der Geschmack des vorliegenden Musters jedoch sich von dem des spanischen Süfsholzes kaum unterscheidet.

Zur Geschichte des Wollfettes.

Von G. Vulpius.

Seit durch die Tüchtigkeit deutschen Gewerbefleifses und dank der sachkundigen Unterstützung durch Männer der Wissenschaft, worunter der hervorragende Pharmakologe Liebreich in erster Reihe steht, dem Arneischatze das Wollfett wieder gewonnen worden ist, wurde schon öfters darauf aufmerksam gemacht, einen wie ausgedehnten Gebrauch diese Substanz schon in früherer, teilweise sehr alter Zeit gefunden hat. Doch hat gerade in dieser Richtung das „Archiv d. Pharm.“, in dessen Jahrgang 1886 Schreiber dieses zweimal auf p. 292 und p. 547 über die Eigenschaften und die Prüfung von Wollfett berichtete, bisher noch keinerlei Mitteilungen gebracht, weshalb es gestattet sein mag, hier, anknüpfend an anderweitige Veröffentlichungen, über den diesbezüglichen Gegenstand aus dem Inhalte mehrerer erst in jüngster Zeit wieder der Vergessenheit entrissener Werke und Dokumente einiges hierher Gehörende vorzuführen. Dabei liegt es nicht in der Absicht, die von anderer Seite, z. B. in B. Fischer's „Neuere Arzneimittel“ in referierender Weise wiedergegebenen geschichtlichen Notizen zu benützen, sondern auf die wichtigsten, weil ausführlichsten Quellen selbst zurückzugehen, unter denen die Werke von Plinius und Dioscorides, sowie ihrer Kommentatoren obenan stehen. Es wird der Bestimmung dieser Zeilen wohl am besten entsprechen, wenn die betreffenden Stellen über das von den Alten „Oesypus“ genannte Wollfett deutschen Übersetzungen entnommen und nur in einzelnen Fällen die Worte des Urtextes beigefügt werden.

Cajus Plinius Secundus weifs im 29. Buche seiner Naturgeschichte folgendes zu berichten:

„Selbst der Schmutz der Schafe und der Schweifs an den Schenkeln und in den Achselhöhlen (man nennt das Oisypon) findet fast unzählige Anwendungen und es gilt der an den attischen Schafen sich ansetzende für den besten. (In Atticis ovibus genito palma.) Man bereitet ihn auf mehrfache Weise für den Gebrauch zu, den vorzüglichsten aber gewinnt man auf folgende Weise: Nachdem man von den genannten Teilen die frische Wolle abgepflückt oder überhaupt allen frischen Wollschmutz zunächst gesammelt hat, erwärmt man in einem ehernen Kessel über schwachem Feuer mit Wasser mäfsig (subfervefactis) und sammelt nach dem Erkalten das obenauf schwimmende Fett in ein thönernes Gefäfs

und kocht sodann die zurückbleibende Masse noch einmal aus; beide Fettausbeuten werden nunmehr in kaltem Wasser gewaschen, durch ein leinenes Tuch geseiht und so lange der Sonnenwärme ausgesetzt, bis sie weifs und durchscheinend werden. Hierauf bewahrt man sie in einem zinnernen Gefäfse auf. Man erkennt die Güte daran, dafs das Fett noch wie der Schmutz selbst riecht (ut sordium virus oleat) und, wenn man es mit Wasser in der Hand reibt, nicht schmilzt, sondern weifs wird wie Bleiweifs.

Es ist sehr nützlich bei Augenentzündungen und Verhärtungen an den Augenlidern. Manche erhitzen es in einer irdenen Schale, bis es seine Fettigkeit verliert (donec pinguitudinem amittat) und halten es so für dienlicher bei erodierten und verhärteten Augenlidern, sowie bei borkigen und thränenden Augenwinkeln."

Weit Ausführlicheres, wenngleich in denselben Punkten Übereinstimmendes, erfahren wir durch Petri Andreae Matthioli Commentarii in libros sex Pedacii Dioscoridis de medica materia, welche 1554 in Venedig erschienen sind und im 2. Buche, Kap. 67, nachstehendes melden:

„Die schweifsige, weiche Wolle vom Halse und den Oberschenkeln wird für die beste gehalten. Sie erweist sich wirksam bei frischen Stofswunden, Abschürfungen, feuchten Wunden und bei Knochenbrüchen, mit Essig, Öl oder Wein getränkt, weil sie leicht die Säfte aufnimmt, in welche sie getaucht ist, und wegen des tierischen Schmutzes, wie man den Oesypus auch nennt, erweichend wirkt (ob pecudum sordem, sic enim Oesypum vocant, emolliant). Sie wird mit Erfolg bei Schmerzen im Magen, Kopf und an anderen Körperteilen, mit Essig oder Rosenöl gemischt, angewendet. Die Asche der gebrannten Wolle veranlafst Schorfbildung, verhindert Neubildungen an Fleischteilen (crescentias in carne) und befördert die Narbenbildung. Zur Herstellung dieser Asche wird entsprechend dem bei den faserigen Anhängseln der Purpurschnecke beobachteten Verfahren die gereinigte und zerzupfte Wolle in einem rohen Thongefäfse in üblicher Weise verbrannt. Manche befeuchten auch die ungereinigte Wolle nach dem Zerzupfen mit Honig und brennen sie dann in der vorbezeichneten Weise.

Das Fett dieser schweifsigen Wolle nennen die Griechen Oesypus und gewinnen dasselbe in nachbeschriebener Weise. Die weiche, schweifsige, nicht mit Seifenwurzel behandelte Wolle (radicula non curatae succidae) wird mit heifsem Wasser gewaschen, der dabei

erhaltene Schmutz nach dem Auspressen in einem Becken mit weiter Öffnung mit Wasser übergossen und mittels eines Löffels oder hölzernen Quirls kräftig agitiert und schaumig gerührt, worauf dann eine reichliche Menge schmutzigen Schaumes gesammelt werden kann. Jetzt gieſst man Meerwasser hinzu und bringt das sich oben schwimmend ausscheidende Fett in ein anderes Thongefäſs, um es hier aufs neue mit zugegebenem Wasser durchzurühren. Abermals wird der Schaum mit Seewasser durchgearbeitet und schlieſslich herausgenommen. Diese Prozedur wird so lange wiederholt, bis alles Fett ausgezogen ist und kein Schaum mehr entsteht. Der gesammelte Oesypus aber wird von etwa noch anhaftendem Schmutze, nachdem er mit den Händen erweicht ist, sofort befreit, ebenso von dem Wasser, worauf man frisches zugieſst und den Oesypus in solchem so lange mit den Händen durchknetet, bis er kaum noch zusammenziehend und scharf schmeckt und wie ein weiſses Fett aussieht (donec pingue candidumque spectetur), welches man alsdann in einem Thongefäſse aufbewahrt. Sämtliche Arbeiten müssen im heiſsen Sonnenscheine ausgeführt werden. Manche waschen auch das durchgeseihte Fett mit kaltem Wasser aus und bearbeiten es dabei mit den Händen in der Art, wie es die Frauen bei der Bereitung der Wachssalbe zu thun pflegen, wodurch man es noch schöner weiſs erhält. Noch andere entziehen der Wolle durch Waschen allen Schmutz, kochen dann in einem ehernen Gefäſse über gelindem Feuer mit Wasser das Fett aus, sammeln das obenauf schwimmende, waschen es in der oben erwähnten Weise mit Wasser aus, kolieren in eine warmes Wasser enthaltende, irdene Schüssel und setzen es, mit Leinwand überdeckt, der Sonne aus, bis es weiſs und hinlänglich fest erscheint (donec candidum fiat et satis crassum). Andere ersetzen hierbei alle zwei Tage das wegzugieſsende Wasser durch frisches.

Die bessere Sorte ist die schlüpfrige, nicht mit Seifenwurzel behandelte, welche noch nach Wollſchweiſs riechen soll (quod succidarum virus oleat), beim Verreiben mit Wasser, welches man mit der Hand in einer Muschel vornimmt, weiſs wird und weder feste noch harte Teile enthält, was wohl bei Verfälschung mit Wachssalbe oder Schmalz vorkommt. Der Oesypus erwärmt, zeitigt und erweicht die Geschwüre, besonders diejenigen an den Sitzteilen und der Scheide, wenn er mit Steinklee und Butter zusammen angewendet wird. Mit Wolle aufgelegt, befördert er die Menstruation und den Geburtsakt. Er heilt sowohl Geschwüre an den Ohren, als auch solche an den Genitalien und ist in

Verbindung mit Gänsefett wirksam gegen Entzündung und Borkenbildung in den Augenwinkeln, Verdickung der Lider und Ausfallen der Wimperhaare. Man brennt ihn durch Erhitzen in einer neuen Schale, bis er unter Verlust allen Fettstoffes in Asche verwandelt ist. Auch der bei dem beschriebenen Verfahren entstehende Rufs wird gesammelt und eignet sich gut zur Verwendung in Augenmitteln. Da die schweifsige Wolle und deren Fettschmutz, von den Griechen „Oesypus", von dem Apothekervolke (officinarum vulgus) aber „Ysopus humida" genannt, von Dioscorides auf das gründlichste beschrieben worden ist, so bleibt nichts weiteres mehr zu erklären, noch beizufügen."

Diese Kenntnisse über Natur, Gewinnung und Verwendung des Wollfettes sind im Altertum keineswegs nur auf kleine Kreise beschränkt geblieben, sondern, wie es scheint, ganz allgemeine gewesen, denn nicht nur die vorzitierten Autoren, sondern auch Herodot, Galenus und andere wissen davon zu berichten, allein hauptsächlich scheinen es die beiden oben mitgetheilten Quellen zu sein, deren Inhalt späterhin benutzt und in die Vorschriftensammlungen aufgenommen worden ist.

Dem Wollfette wurde nämlich schon vor Jahrhunderten die Ehre der Aufnahme in unsere Dispensatorien zu teil. So steht in dem unter dem Namen der Kölner Pharmakopöe bekannten „Dispensarium usuale pro pharmacopolis", welches im Jahre 1568 zu Köln erschienen ist, der lateinische Text der nachstehenden Übertragung:

„Der Oesypus ist das Fett der schweifsigen Wolle, welches gewöhnlich „Hyssopus humida" genannt wird. Man bereitet es auf folgende Weise:

Die schweifsige, weiche Wolle vom Halse und den Schenkeln gesunder, nicht räudiger Schafe wird mit kochendem Wasser maceriert und darin gewaschen, bis sie, von allem Schweifs befreit, rein herausgenommen werden kann.

Das Waschwasser wird nun mit einem hölzernen Stock tüchtig durchgeschlagen oder in hohem Strahl von einem Gefäfs in ein anderes herabgegossen und so ein reichlicher, schmutziger, obenauf schwimmender Schaum erzeugt, nach dessen Zerrinnen das auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmende Fett abgeschöpft wird. Dieses Verfahren wiederholt man so oft, bis alles Fett gewonnen ist und sich kein Schaum mehr bildet.

Das gesammelte Fett werde gerührt und unter Besprengen mit Wasser unausgesetzt an der Sonne mit den Händen durchgearbeitet, bis es weifs geworden ist und Wasser nicht mehr färbt, worauf es in ein

gut gebranntes, dichtes Thongefäfs gebracht und an kühlem Orte aufbewahrt werden soll."

Beinahe hiermit Übereinstimmendes setzt die Johann Schröder'sche „Pharmacopoeia Medico-Chymica" in ihrer Ausgabe von 1641 fest, und zwar möge hier der Urtext der betreffenden Stelle aus Lib. V folgen:

„Oesypus (succidarum lanarum pinguitudo, vulgo Isopus humida dicta) conficitur hac ratione: Lanae succidae e collo feminibus ac femoribus ovium, macerantur aliquot horas in aqua ferventi, hinc fervefiunt iterum, agitanturque bacillo, donec totam pinguedinem in aquam deposuerint. Aqua haec femoris lanis expressis magno impetu lignea rude agitatur aut ex alto in aliud vas effunditur, ut spumescat, sic sordes spumae inhaerescentes separari poterunt.

Reiteretur haec depuratio, donec nihil spumae amplius exstet, collecta pinguetudo lavetur aqua pura (alii malunt marinam) manibusque agitetur, donec candida evadat, nec aquam amplius inficiat, admotaque linguae leviter tantum adstringat. Et haec omnia sub fervido sole fieri convenit.

Vires: Emollit, resolvit, calefacit, dolores sedat, luxatis, contusis et simil. convenit."

Auch hier wird also die Vornahme der Arbeit in der Sonnenhitze empfohlen, eine Reinigung bis zu fast völliger Geschmacklosigkeit durch Malaxieren im Wasser verlangt und eine vielseitige medizinische Verwendbarkeit angegeben.

Endlich beschreibt auch noch die „Pharmacopoeia Augustana renovata" von 1694 die Einsammlung des Oesypus ausführlich und betont ganz besonders die Schwierigkeit, welche dessen Reinigung den Apothekern verursacht, ja sie erwähnt sogar schon Verfälschungen dieses Heilmittels der damaligen Zeit im Laufe des Textes:

„Die schweifsige, noch nicht gereinigte Wolle von Hals, Hüften und Achseln müde getriebener Schafe werde nach der Schur mehrmals mit heifsem Wasser übergossen und emsig gewaschen, so dafs alles Fett in das Wasser übergeht. Die Wolle wird nun entfernt, jenes fettige, schmutzige Waschwasser aber lange Zeit hindurch von oben herab von einem Gefäfs in das andere gegossen, bis es schaumig geworden ist, worauf man nach völligem Zusammensinken des Schaumes das auf dem Wasser schwimmende Fett abnimmt, und diese Prozedur so lange wiederholt, bis kein Schaum mehr erscheint und kein Fett sich mehr an der Oberfläche sammelt.

Jetzt mufs das gesammelte Fett nebst dem (etwa noch daran befindlichen) Schaum so lange in reinem Wasser und unter häufiger Erneuerung desselben mit den Händen geknetet und gewaschen werden, bis jenes rein abfliefst, worauf man das Produkt in einem dichten Topfe an kühlem Orte aufbewahrt.

Diesen Oesypus, welchen die Alten mit dem corrumpierten Namen Hyssopus humida bezeichneten, richtig zu bereiten, macht den Apothekern viele Mühe, und es soll daher von ihnen, wie wir schon oben bemerkt haben, das Mark von Kalbsknochen substituiert werden. Der Preis einer halben Unze beträgt vier Kreuzer."

Es mufs gewifs höchst merkwürdig erscheinen, dafs ein bis zum Ende des 17. Jahrhunderts sichtlich in Ansehen gestandenes und deshalb in die verschiedenen Dispensatorien aufgenommenes Heilmittel vom 18. Jahrhundert an in der einschlägigen Litteratur ganz verschollen war. Erst in der Mitte des 19. Jahrhunderts lenkt sich die Aufmerksamkeit wieder von neuem auf den Gegenstand, aber diesesmal zunächst von anderem Gesichtspunkte, vom Standpunkte der reinen Chemie ausgehend. So schrieb 1856 Chevreul über die Zusammensetzung der Cholesterinverbindungen, und 1858 Berthelot über deren Vorkommen. Erst etwa 10 Jahre später suchte man die Sache wieder von einer praktischen Seite anzufassen. So behandelte eine Veröffentlichung von Vohl 1867 die „Abscheidung und Benutzung der Fette aus den Seifenwässern der Tuch- und Wollwarenfabriken", und im folgenden Jahre erschien eine Abhandlung von Hartmann „über den Fettschweifs der Schafwolle", im Jahre 1870 eine solche „über die Gewinnung der Fettsäuren in Verbindung mit dem Wollfette aus den Seifenwässern der Wollwäschereien", während E. Schulze „über die Zusammensetzung des Wollfettes" und später F. Fischer „über die Verwertung des Wollschweifses" geschrieben haben. Die neueste Geschichte des Wollfettes ist allgemein bekannt.

Nicht minder interessant ist es, dafs nicht nur eine Art von Wiederauffindung des Wollfettes in unserem Jahrhundert stattgefunden hat, sondern dafs auch die Reinigung, welche nach den oben mitgeteilten Stellen schon in alten Zeiten so viele Mühe machte, auch jetzt wieder nur schrittweise gelang, trotz doch gewifs weit vollkommener, heute zu Gebote stehender technischer Hilfsmittel. Als vor einigen Jahren das mit Wasser gemischte Wollfett unter dem Namen Lanolin wieder auf dem Markte erschien und zu Heilzwecken empfohlen wurde, da haftete ihm noch ein sehr ausgeprägter Bocksgeruch an und seine Farbe war

ein schmutziges bräunliches Gelb. In Bezug auf die Farbe war man also, wie es scheint, sogar noch hinter den im Altertum an einen guten Oesypus gestellten Anforderungen zurück. Die technische Leistungsfähigkeit unserer Zeit zeigt sich jedoch in der jetzt erreichten Reinheit der Wollfettmischung auf das glänzendste, denn nicht nur wird das heutige Lanolin nun in tadelloser Weiſse geliefert, während das frühere Präparat nur noch als sogenannte zentrifugierte Sekundaware rangiert, sondern man hat auch den lästigen Bocksgeruch so gut wie vollständig beseitigt, ein Anspruch, welchen man in alter Zeit nicht erhob, wo man sich, wie oben erwähnt, mit der Abwesenheit eines ausgeprägt schrumpfenden Geschmackes begnügte.

Gewiſs das Merkwürdigste an den vorstehenden Zitaten alter Autoren dürfte aber sein, daſs sich aus ihnen wohl unzweifelhaft ergibt, daſs man damals so wenig wie heute das Wollfett in seiner reinen Gestalt, sondern nur mit Wasser gemischt zu Heilzwecken benutzt hat. Das aus dem Wollschweiſs abgeschiedene Fett wurde durch Kneten in Wasser gereinigt und erschien dann weiſs und dick, war also nicht mehr und nicht weniger als unser heutiges Lanolin. Nur dürfte es noch weit mehr Wasser als dieses enthalten haben, denn bei der groſsen Aufnahmefähigkeit des Wollfettes für jenes muſste bei dem vorgeschriebenen Kneten mit groſsen Wassermengen notwendig ein viel höherer Prozentsatz davon durch das Wollfett gebunden werden, ohne sich bei der in Anwendung kommenden Temperatur wieder davon scheiden zu können. Die an einer Stelle erwähnte Schlüpfrigkeit des Präparates spricht gleichfalls für diese Annahme. Jedenfalls enthielt es noch so reichliche Wassermengen, daſs es auch als „Kühlsalbe“ nach Unna'scher Definition dienen konnte. So scheint sich eben auch wieder einmal beim früheren Oesypus und heutigen Lanolin das alte „Nichts Neues unter der Sonne“ bewährt zu haben.

Zur Einwirkung mehratomiger Alkohole auf Mischungen von Borsäure- und Natriumbicarbonatlösungen.

Von Dr. Carl Jehn.

Im vorigen Jahre[1]) berichtete ich über einige Versuche, die ich mit gleichen Volumen gesättigter Lösungen von Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat einerseits und mit solchen von Borsäure und Borax

[1]) Arch. d. Pharm. 25, 250.

andererseits anstellte, bei denen nach dem Mischen ursprünglich keine Reaktion eintrat, wohl aber auf Zusatz gewisser hochatomiger Alkohole und Aldehyde.

Die von mir damals erhaltenen Resultate, welche unter den von mir gewählten Bedingungen ihre volle Richtigkeit behalten, hat R. Sulzer[1]) bei einer Wiederholung dahin erweitert, dafs Lösungen von Borsäure und Natriummonocarbonat und von Borax und Natriummonocarbonat bei denen im Gegensatze zum Bicarbonat unter meinen Bedingungen die Reaktion ausblieb, auf Zusatz von Glycerin und Honig (Glukose) unter Kohlensäureentwickelung in Reaktion treten, wenn die Borsäure- resp. Boraxlösung in bedeutendem Überschusse sich befindet. Sulzer mischte vier Volumina gesättigter Borsäure- bezw. Boraxlösung mit zwei Volumen Glycerin und setzte dann die Monocarbonatlösung in kleinen Mengen hinzu. Ich kann diese Angaben bestätigen und dahin erweitern, dafs auch chemisch reine Laevulose die Lösungen von $NaHCO_3$ und H_3BO_3, von $NaHCO_3$ und $Na_2B_4O_7$ und von Na_2CO_3 und H_3BO_3 (in diesem Falle unter den Sulzer'schen Bedingungen, wo dann auch Mannit bei letzterer Mischung die Reaktion einleitet) zur Reaktion bewegt. Lösungen von Borax und Natriummonocarbonat wurden dagegen von Laevulose ebensowenig wie von Mannit zur Reaktion veranlafst.

Es hatte jedoch für mich ungleich weniger Interesse zu verfolgen, unter welchen Bedingungen das abweichende Verhalten des Monocarbonats gegenüber dem Bicarbonat paralysiert würde, als in einer anderen, in meiner ersten Mitteilung bereits erwähnten Richtung weiter zu prüfen.

Ich erwähnte damals, dafs diese Reaktion anscheinend allgemein hervorgerufen werde durch hochatomige Alkohole und entsprechende Aldehyde. Versuche mit den Alkoholen Glycerin $C_3H_5(OH)_3$, Erythrit $C_4H_6(OH)_4$, Mannit $C_6H_8(OH)_6$ und dem Aldehyd Glukose $C_6H_{12}O_6$ bestätigten die Richtigkeit meiner Ansicht. Sie findet ferner ihre Bestätigung in jüngst gemachten Versuchen mit dem Alkohol Melampyrit (Dulcit) $C_6H_8(OH)_6$ und den Aldehyden Laevulose $C_6H_{12}O_6$ (geht durch nascierenden Wasserstoff in den Alkohol Mannit über) und Lactose $C_6H_{12}O_6$, welche unter denselben Bedingungen in den Alkohol Dulcit übergeführt wird.

---

[1]) D.-Amer. Apoth.-Ztg. 1887, S. 93.

Ich erwähnte damals ferner, dafs nach dem Verhalten von Rohrzucker und Milchzucker zu schliefsen, welche in mancher Hinsicht ja auch alkoholartige Eigenschaften besäfsen, vermutlich nur solche Alkohole (und zugehörige Aldehyde) die Reaktion einzuleiten vermöchten, welche sich von Kohlenwasserstoffen der Formel $CnH_2n + _2$ ableiten und so viel Hydroxylgruppen enthalten, als Kohlenstoffatome in ihnen vorhanden sind. Auch hierfür kann ich eine Bestätigung erbringen. Eine Prüfung mit dem Alkohol Quercit der Formel $C_6H_{12}O_5$ resp. $C_6H_7(OH)_5$ ergab, dafs derselbe die Reaktion zwischen Borsäure- und Natriumbicarbonatlösung etc. nicht einleitet. Den gleichmäfsig zusammengesetzten Alkohol Pinit konnte ich mir, trotzdem ich an den verschiedensten Stellen anfragte, nicht verschaffen. Es unterliegt aber keinem Zweifel, dafs er sich dem Quercit analog verhalten wird. Auch Glykogen $C_6H_{10}O_5$ vermochte, der Erwartung entsprechend, nicht die Reaktion einzuleiten. Es dürfte somit festgestellt sein, dafs hochatomige Alkohole (und die zugehörigen Aldehyde) die Reaktion zwischen Borsäure- und Natriumbicarbonatlösung[1]) einleiten, **aber nur dann,** wenn sie so viele Hydroxylgruppen enthalten, als Kohlenstoffatome in ihnen vorhanden sind.

Eine Erklärung dieser interessanten Thatsache konnte ich bis jetzt nicht auffinden.

Die Vorschriften der Pharmakopöe zur Ausführung der Titrationen.

Von Dr. F. Gerhard, Apotheker in Wolfenbüttel.

Seit Einführung der neuen deutschen Pharmakopöe ist die Ausführung von Titrierungen eine sehr häufig vorkommende Arbeit für die Apotheker geworden. Viele Arzneimittel müssen nach dieser Methode untersucht werden, und die Pharmakopöe hat genaue Vorschriften zu ihrer Ausführung gegeben. Dieselben sind zumeist sehr bequem und erfordern keinen grofsen Aufwand von Zeit und Mühe. Es ist jedoch nicht wegzuleugnen, dafs viele von diesen Vorschriften leicht noch bequemer hätten eingerichtet werden können.

Die Pharmakopöe läfst nämlich meist die zur Untersuchung zu

---

[1]) Event. auch zwischen Borax- und Natriumbicarbonatlösung etc.

verwendenden Quantitäten abwägen, und zwar nicht nur bei festen Körpern, sondern auch bei Flüssigkeiten.

Von Acidum hydrochloricum sollen zur Bestimmung der Stärke der Säure 2 g, von Acidum nitricum 3, von Acidum formicicum 1 g abgewogen werden. Jedermann weifs aber, dafs es sehr schwer und mindestens sehr zeitraubend ist, von Flüssigkeiten 1, 2 oder 3 g so genau abzuwägen, wie für eine quantitative Analyse nötig ist. Es würde ohne Zweifel viel bequemer und auch genauer sein, die Flüssigkeiten mit einer Pipette abzumessen, und zwar nicht 2, 3, $3^1/_2$ oder 4 ccm, sondern 1, 5 oder 10 ccm, wie man die Pipetten vorrätig zu haben pflegt.

Ferner werden öfters von der Pharmakopöe so grofse Quantitäten zur Untersuchung vorgeschrieben, dafs über 50 ccm Titrierflüssigkeit nötig werden, so z. B. bei Acidum formicicum sollen 54,35 ccm Kalilauge 10 g Säure sättigen. Da man meist Büretten zu 25 ccm oder 50 ccm vorrätig hat, so mufs man mehrere Male nachfüllen, was durch Verwendung einer kleineren Quantität Säure leicht zu umgehen wäre.

Ohne Zweifel kann jeder Apotheker unter Berücksichtigung des spez. Gewichtes der betreffenden Flüssigkeiten die gegebenen unbequemen Vorschriften leicht auf bequemere umrechnen. Ich glaube aber manchem Collegen einen Dienst zu erweisen, wenn ich die auf bequemere Verhältnisse umgerechneten Vorschriften veröffentliche.

Wer sich diese Zahlen in seiner Pharmakopöe an der betreffenden Stelle notiert, wird bald finden, dafs es sich wohl verlohnt, sich dieser kleinen Mühe unterzogen zu haben.

Ich setze voraus, dafs jedem Kollegen eine genaue Pipette à 1, à 5 und à 10 ccm zur Hand ist.

Die Zahlen in den Vorschriften der Pharmakopöe sind klein, die auf bequeme Verhältnisse umgerechneten grofs gedruckt.

Acetum

(letzte Reihe)

statt: 10 g müssen 10 ccm Normalkali sättigen,
10 ccm „ **10,1** ccm „ „

Acetum pyrolignosum crudum

(letzte Reihe)

statt: 10 g müssen 10 ccm Normalkali sättigen,
10 ccm „ **10,3** ccm „ „
(spez. Gewicht des Acetum pyrolignosum = 1,03).

Acetum pyrolignosum rectificatum

(letzte Reihe)

statt: 10 g müssen 10 ccm Normalkali sättigen,
10 ccm „ **10,1** ccm „ „
(spez. Gewicht = 1,01).

Acidum aceticum

(zweiter Absatz)

statt: 1 g genüge zu 16 ccm Normalkali,
1 ccm „ „ **17** ccm „

Acidum aceticum dilutum

(zweiter Absatz)

statt: 10 g sollen 50 ccm Normalkali sättigen,
5 ccm „ **26** ccm „ „

Acidum formicicum

(zweiter Absatz)

statt: 10 g sollen 54,35 ccm Normalkali sättigen,
5 ccm „ **28,85** ccm „ „

Acidum muriaticum

(letzte Reihe)

statt: 2 g bedürfen 13,7 ccm Normalkali zur Neutralisation,
5 ccm „ **38,5** ccm „ „ „

Acidum nitricum

(letzte Reihe)

statt: 3 g bedürfen zur Sättigung 14,3 ccm Normalkali,
5 ccm „ „ „ **28,24** ccm „

Aqua chlorata

statt: 25 g . . . . **25 ccm.**

Liquor aluminii acetici

(letzter Absatz)

statt: 10 g mit Wasser verdünnt etc. dürfen nicht weniger als 9,2 bis 9,8 ccm Normalkali etc.,
10 ccm mit Wasser verdünnt etc. dürfen nicht weniger als **9,6** bis **10,2** ccm Normalkali etc.

Liquor ammonii caustici

(letzte Reihe)

statt: 4 g des Präparats bedürfen 23,5 ccm Normalsalzsäure,
5 ccm „ „ „ **28,2** ccm „

Liquor ferri acetici

(vorletzter Absatz)

statt: 5 g mit 10 ccm Normalkali etc.,
5 ccm „ 10 ccm „ „

(letzter Absatz)

statt: 2 g des Präparats und 1 g Salzsäure etc. nicht weniger als 17 bis 18 Normalthiosulfat,
2 ccm des Präparats mit **1 ccm** Salzsäure etc. nicht weniger als **18,4** bis **19,5** ccm Normalthiosulfat.

Liquor kalii arsenicosi

(letzter Absatz)

statt: 5 g mit 20 g Wasser etc. 10 ccm Normaljodlösung,
5 ccm „ **20 ccm** „ „ **10,05** ccm „

Liquor natri caustici

(Artikel der Pharmakopöe-Kommission, letzter Absatz)

statt: 4 g bedürfen zur Neutralisation 14,8 bis 15,2 ccm Normalsalzsäure,
5 ccm „ „ „ **21,6** bis **22,2** ccm „

Über den Strophanthussamen.

Von C. Hartwich.

Seit dem ersten Auftauchen dieser interessanten Droge ist sie der Gegenstand vieler und umfangreicher Untersuchungen gewesen und man kann wohl sagen, dafs sie die gleich anfangs in sie gesetzten Hoffnungen nicht getäuscht hat; es scheint, als ob sie, abweichend von so vielen Neuheiten des Drogenmarktes, sich einen sichern Platz in der Medizin, als teilweiser Ersatz der Digitalis, erobert hätte. Wie es fast immer geschieht, hat man, als die Nachfrage nach Strophanthussamen anfing lebhaft zu werden, sodafs die vorhandenen Vorräte und Zufuhren nicht den Bedarf decken konnten, versucht, Samen anderer Strophanthusarten

und verwandter Gattungen auf den Markt zu bringen, und wenn es auch keinem Zweifel unterliegt, dafs ein Teil dieser Substitutionen wertlos ist, so befinden sich doch einige darunter, bei denen eine genauere Prüfung wohl angebracht ist. Freilich mufs dabei bemerkt werden, dafs für die Zukunft die Notwendigkeit, auch bei gesteigertem Bedarf zu anderen Samen greifen zu müssen, wenig wahrscheinlich erscheint, da die Anbauversuche, die man auf Veranlassung von Christy in

Fig. 1. Same bei trockener Luft (natürl. Gröfse).

Fig. 2. Same bei feuchter Luft (natürl. Gröfse).

London in anderen Tropengegenden gemacht hat, nach den bis jetzt vorliegenden Nachrichten aufserordentlich günstige Resultate ergeben haben.

Die jetzt als echte Strophanthus- oder Kombésamen im Handel befindliche Droge stammt nicht von Strophanthus Kombé Ol., wie man anfangs annahm, sondern nach Husemann von einer dünnnervigen Abart von Strophanthus hispidus DC oder einer anderen nahestehenden Art.

Die Samen, die bis zu 200 in einer Hülse stecken, sind von grünlicher bis bräunlicher Farbe, mit dichtem, glänzendem Filz bedeckt, dessen Haare nach oben angedrückt sind, von gestreckt eiförmiger, zuweilen fast gestreckt rhombischer Form, auf der einen Seite mit einem schwachen Kiel, der Raphe, versehen. Der eigentliche Same ist bis 1,8 cm lang, bis 0,4 cm breit, nach oben spitzt er sich zu und bildet hier einen bis 10 cm langen, brüchigen, grannenartigen Fortsatz, der an der Spitze auf einer Länge von 3,5 cm mit nach allen Seiten stehenden zarten, glänzenden, bis 4 cm langen Haaren besetzt ist (Fig. 1, Fig. 2, natürl. Gröſse).

Auf dem Querschnitt durch den Samen (Fig. 3) erkennt man die dünne Samenschale mit zahlreichen Haaren, in der das verhältnismäſsig

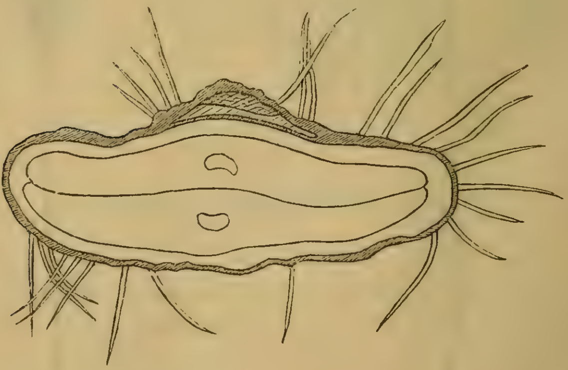


Fig. 3. Querschnitt durch den Samen (schwach vergröſsert).

starke Gefäſsbündel der Raphe verläuft, sie umschlieſst ein schmales Endosperm und den Embryo. In der Mitte jedes Cotyledon verläuft ein nierenförmiger Strang enger prosemhymetischer Zellen.

Mikroskopische Untersuchung: Die Epidermiszellen der Samenschale (Fig. 4) sind blasig aufgetrieben und grofsenteils zu einzelligen Haaren ausgewachsen, die nahe ihrer Ursprungsstelle sich scharf nach oben umbiegen. Die dem Samen zugekehrte Seite der Wand des Haares ist stärker verdickt. Die Epidermiszellen selbst sind unverdickt, bis auf einen schmalen, etwas nach innen vorspringenden Ring an ihrem Grunde

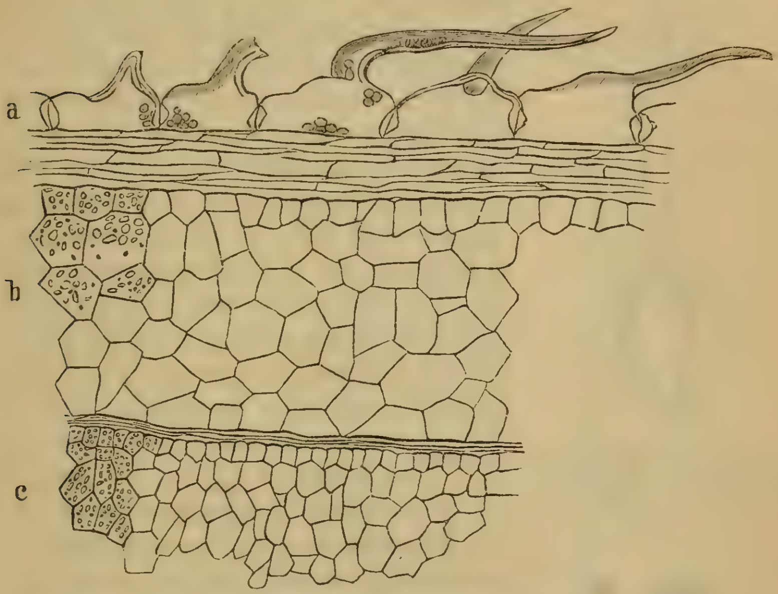


Fig. 4. Längsschnitt durch den Samen (200 mal vergröfsert).

(Fig. 4 a, Fig. 5). Die ganzen Zellen mit den Haaren sind verholzt, am stärksten der Ring. Einige Zellen enthalten spärliche Chlorophyllkörner, die die grüne Farbe des Samens bedingen. Die übrigen Schichten der Samenschale bestehen aus inhaltlosen, zusammengedrückten Zellen, nur unter der Raphe sind diese Zellen deutlich zu erkennen, wo ihre Schicht besonders mächtig ist.

Das Endosperm (Fig. 4 b) besteht aus ziemlich grofsen dünnwandigen Zellen, die mit Ausnahme der innersten Lagen, deren Zellen leer und zusammengeprefst sind: Fett, Aleuron und kleine Stärkekörner (in der Figur dunkelgezeichnet) enthalten; die Aleuronkörner der Epidermiszellen sind wesentlich kleiner als die der tiefer gelegenen Zellschichten

Das Gewebe der Cotyledonen (Fig. 4 c) unterscheidet sich von dem der Endosperm nicht, nur sind die Zellen im Durchschnitt etwas kleiner. In den unregelmäfsig rundlichen Aleuronkörnern (Fig. 6, 650 mal vergr.) finden sich in gröfserer Anzahl kleine runde Globoide, Krystalloide habe ich nicht auffinden können. Beim Behandeln mit verdünntem Glycerin schmelzen die Körner allmählich von aufsen nach innen unter Zurücklassung einer Haut ab, in der dann schliefslich die Globoide übrig bleiben (Fig. 7, 650 mal vergr.). Das Strophanthin ist im Zellinhalt des Endosperm und des Embryo enthalten; läfst man zu einem Schnitt konzentrierte Schwefelsäure treten, so nimmt der Zellinhalt im ersten Moment eine intensiv blaue Farbe an, die nach sehr kurzer Zeit in grün und nach längerer Zeit in braun übergeht. Eine andere, ebenfalls von Helbing[1]) angegebene Reaktion, die darin besteht, dafs der erst mit Eisenchlorid, dann mit Schwefelsäure behandelte Schnitt in den Zellen einen rotbraunen Niederschlag bildet, dessen Farbe sich nach 1 bis 2 Stunden in grün umändert, hat mir weit weniger sichere Resultate ergeben. Den interessantesten Teil des Samens bildet der grannenartige Fortsatz mit dem schönen glänzenden Haarschopf. Wie bereits gesagt, umgeben die Haare den Fortsatz auf eine Länge von etwa 3,5 cm auf allen Seiten „spreuwedelartig“.

Fig. 5. Einzelne Epidermiszelle der Samenschale mit Haar von unten.

Fig. 6. Aleuronkörner in Olivenöl (650 mal vergröfsert).

Fig. 7. Aleuronkörner in verdünntem Glycerin (650 mal vergröfsert), bei a ist das Abschmelzen noch nicht vollendet, bei b nur die Haut und die Globoide.

Diese Haare zeigen eine Eigentümlichkeit, die vielen haarartigen pflanzlichen und tierischen Gebilden eigentümlich ist, in hohem Grade: sie reagieren nämlich in ausgezeichneter Weise auf den Wechsel der Feuchtigkeit der Luft. Bei trockener Luft sind die Haare des Schopfes gerade ausgebreitet oder sogar nach unten gebogen, das einzelne Haar steigt dabei einige

---

1) Pharm. Journ. and Transact. 1887, p. 924.

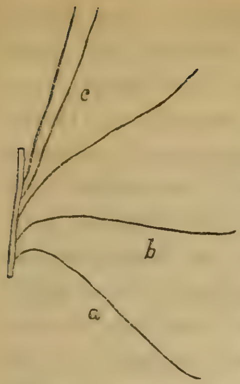


Fig. 8. Schematische Darstellung der verschiedenen Stellungen der Haare des Schopfes.

Millimeter ziemlich steil nach oben, wendet sich dann in einem nach unten offenen Bogen nach unten und steigt am Ende in einem nach oben offenen Bogen wieder aufwärts (Fig. 8 a, b, Fig. 1). In feuchter Luft streckt sich das Haar fast gerade, so dafs es sich an den Stiel anlegt, der ganze Schopf richtet sich also steil nach oben (Fig. 8 c, Fig. 2). Um diese Veränderung zu bewirken, genügt es z. B., einen Samen, den man in einen Kork geklemmt hat, mit einem Becherglas, in welches man hineingehaucht hat, zu bedecken; man sieht dann, wie die Haare sofort anfangen, sich aufzurichten. Entfernt man das Becherglas wieder, so biegen sich die Haare in wenigen Minuten wieder zurück. Ebenso schnell ist die Änderung, wenn man die Samen bei feuchter Witterung in die trockene Luft eines geheizten Zimmers bringt. Ich glaube, dafs diese Samen einen für gewöhnliche Fälle ganz ausreichenden Psychrometer abgeben könnten. Wahrscheinlich haben wir in dieser Eigenschaft der Haare ein Schutzmittel des Samens gegen Regen

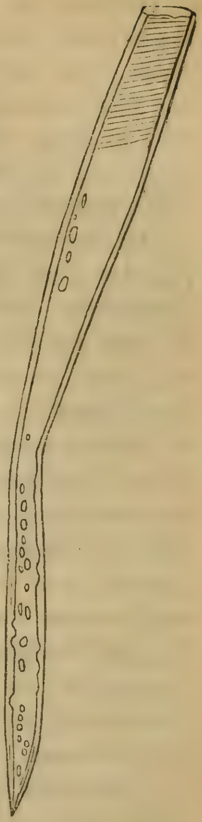


Fig. 9. Grundpartie eines Haares des Schopfes (200 mal vergröfsert).

Fig. 10. Spitze eines Haares.

Fig. 11. Querschnitte durch solche Haare.

zu erblicken, da die Haare ziemlich brüchig sind und durch fallende Regentropfen leicht verletzt werden könnten, wodurch der Haarschopf, der unverletzt eine weite Verbreitung des Samens durch den Wind ermöglicht, leidet. Die Haare sind einzellig, am Grunde (Fig. 9) etwas dickwandig und porös. Über dem Grunde verbreitern sie sich bis zu einem Durchmesser von 30 bis 40 μ, um sich am Ende sehr allmählich zu einer Spitze zu verjüngen (Fig. 10). Auf der Wand des Haares sieht man häufig eine feine Streifung. Auf dem Querschnitt (Fig. 11) sieht man, dafs die eine Seite der Wand meist etwas stärker verdickt ist. Das ganze Haar ist stark verholzt. Legt man ein Haar in wenig Glycerin und läfst nun plötzlich Wasser zutreten, so sieht man, wie sich das Haar fast momentan gerade strekt und damit die oben beschriebene Form annimmt. Ein in Glycerin gelegtes Haar war an einer bestimmten Stelle 32 μ dick, als ich Wasser zutreten liefs, ging der Durchmesser ziemlich rasch auf 40 μ, womit eine entsprechende Abnahme der Dicke der Zellwand verbunden war, da ja ein elastisches Rohr oder Schlauch, welches der Dicke nach ausgedehnt wird, dies natürlich nur auf Kosten des Durchmessers der Wände thun kann. Wie bekannt, haben wir in dieser Eigenschaft der Fasern die Ursache für die Verkürzung der Seile beim Nafswerden derselben. Die Verkürzung, die die Faser dabei in der Längenausdehnung erleidet, ist so unwesentlich, dafs sie nicht ins Gewicht fällt, ich habe sie bei Strophanthus nicht bestimmt.

Schliefslich noch eine Bemerkung: Unter den zahlreichen Faserstoffen, die zur Anfertigung von Geweben oder wenigstens als Stopfmaterial dienen oder dazu empfohlen werden, erwähnen Wiesner[1]) und v. Höhnel[2]) auch Strophanthushaare. Die von Wiesner beschriebenen Haare erweitern sich über dem Grunde, um sich dann wieder zu verengern, ferner haben sie einen Durchmesser von 49 bis 92 μ. Die von v. Höhnel beschriebenen scheinen dieselben zu sein, sie sind ebenfalls über dem Grunde aufgetrieben, bis 80 μ dick und haben im Innern mehrere nach innen vorspringende Längsleisten. Beide Haare sind danach wohl mit den im Vorstehenden beschriebenen nicht identisch, welche letzteren auch ihrer Brüchigkeit wegen zu einer technischen Verwendung nicht geeignet erscheinen.

---

[1]) Rohstoffe des Pflanzenreichs, pag. 357.

[2]) Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe, pag. 30, 69.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Zur Prüfung des Balsamum Peruvianum auf Benzoë und Styrax nach C. Denner verfährt man am besten folgendermafsen: 5 g Balsam, 5 g Natronlauge (Ph. Germ. II) und 10 g Wasser werden in einem Reagiercylinder gemischt, mit 2 mal 15 g Äther ausgeschüttelt und der Äther soweit als möglich abgegossen. Den Rückstand erhitzt man zum Sieden und säuert mit Salzsäure an, trennt das auf Zusatz von kaltem Wasser ausgeschiedene Harz von der Flüssigkeit und löst es in etwa 3 g Natronlauge, verdünnt mit 20 g Wasser, erhitzt zum Sieden und fällt mit Chlorbaryumlösung. Den Niederschlag bringt man aufs Filter, läfst abtropfen und trocknet ihn im Wasserbade, extrahiert ihn mit Alkohol, verdunstet den Alkoholauszug und nimmt ihn mit konzentrierter Schwefelsäure auf, überschichtet mit Chloroform und schüttelt um. Bei Gegenwart von Benzoë oder Styrax färbt sich das Chloroform violett bis blau. Nach dieser Methode geprüft, sind selbst geringe Beimengungen noch mit Sicherheit erkennbar, und sie hat den Vorteil, dafs sie, obwohl auch eine Farbenreaktion, doch eine gröfsere Sicherheit gewährt als die Petroläther-Salpetersäureprobe der deutschen Pharmokopöe. *(Gehe's Handelsber. 1888.)*

Zur Prüfung des Chininum sulfuricum. „Die Frage der Prüfung des Chininsulfats“, schreiben Gehe u. Co., „ist bis heute noch zu keinem Abschlufs gelangt, obwohl das letzte Jahr eine Anzahl wissenschaftlicher Arbeiten von berufener Seite gebracht hat. Die Entscheidung der Pharmakopöe-Kommission und demzufolge die Aufnahme der Prüfungsvorschrift in eine neue Auflage der deutschen Pharmakopöe hängt aller Voraussicht nach zum grofsen Teil von dem Urteile der Pharmakologen ab. Stimmen dieselben für einen Maximalgehalt von ungefähr 2,5 Proz. an Cinchonidin im Chininsulfat, so wird mutmafslich die Schaefer'sche Oxalatprobe als die einfachere bevorzugt werden; lassen sie dagegen einen gröfseren Spielraum zu und soll die Prüfung gleichzeitig ein annähernd quantitatives Resultat geben, so wird man wohl auf die modificierte Kerner'sche Ammonprobe zurückkommen. Praktisch könnte der Frage ihre Bedeutung dadurch genommen werden, dafs man, wie seiner Zeit beim Morphium, das Hydrochlorid als officinelles Salz wählte. Der höhere Prozentgehalt an Chinin würde dann vom Apotheker und Konsumenten nur im wirklichen Verhältnis bezahlt werden, da die Herstellung eines cinchonidinfreien Hydrochlorids keine Schwierigkeiten bereitet, während jetzt für ein cinchonidinfreies oder nur 2 Proz. desselben enthaltendes Chininsulfat ein unverhältnismäfsig hoher Preis bezahlt werden mufs.“ *(Gehe's Handelsbericht 1888.)*

Extractum Chinae liquidum de Vrij. Die Frage nach einem rationell hergestellten Chinaextrakt zieht sich schon seit Jahren durch die Litteratur hindurch und es ist darüber kein Zweifel, dafs die bisher gebräuchlichen Präparate dieses Ziel nur sehr unvollkommen erreichen. Nach einer von de Vrij ausgearbeiteten Vorschrift stellt gegenwärtig H. Nanning in Haag ein Chinaextrakt, welches allen Anforderungen entsprechen soll, in folgender Weise her: Cortex Chinae succirubra Jav. (mit einem Alkaloidgehalt von 7 Proz.) wird fein pulverisiert und mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt; dann werden 10 Proz. ihres Gewichts Glycerin und eine

dem Alkaloidgehalte äquivalente Menge normaler Salzsäure hinzugemischt. Dadurch werden die Alkaloide in lösliche Cinchotannate umgesetzt, in welcher Form sie sich im fertigen Extrakte befinden. Nach 24stündiger Maceration wird der Brei in gläserne Deplaciergefäfse gebracht und mit destilliertem Wasser völlig erschöpft, bis die ablaufende Flüssigkeit mit Natronlauge keinen Niederschlag mehr gibt. Die klare Flüssigkeit wird dann in Glasretorten gebracht, die unter sich und mit einer Luftpumpe verbunden sind, und auf dem Wasserbade im luftleeren Raum so weit abgedampft, dafs der Rückstand genau das Gewicht der in Arbeit genommenen Rinde hat, so dafs ein Kilo Extrakt die wirksamen Bestandteile eines Kilo gepulverter Chinarinde enthält (mit Ausnahme von 10 bis 20 Proz. des Gesamtalkaloidgehaltes, die der Rinde nicht entzogen werden können). Das auf diese Weise hergestellte Extrakt ist eine klare, bräunlichrote Flüssigkeit von säuerlich-bitterem Geschmack, die sich mit süfsem Wein oder Zuckerwasser leicht einnehmen läfst.

Durch das Abdampfen in vacuo wird die Chinagerbsäure (Acidum cinchotannicum), welche als normaler Bestandteil der Rinde von grofser therapeutischer Bedeutung ist, als solche in dem Extrakt erhalten, während sie in Berührung mit Luft in unlösliches Chinarot übergeht. Die Vorzüge des Präparates lassen sich kurz dahin zusammenfassen:

1. der Alkaloidgehalt ist fast konstant und beträgt ca. 5 Proz.;
2. alle wirksamen Bestandteile der roten Java-Chinarinde befinden sich in gelöstem Zustande im Präparate;
3. alle nicht wirksamen, also nutzlosen und den Magen beschwerenden Substanzen (Cinchocerin etc.), welche in anderen Chinaextrakten vorkommen, sind hier nicht anwesend;
4. die in den Rinden vorhandene Chinagerbsäure ist nicht, wie in anderen Extrakten, in Chinarot umgesetzt, sondern in gelöster Form vorhanden.

Da dieses Extrakt, neben seinen sonstigen Vorzügen, in Wein klar löslich ist, so dürfte es sich besonders gut zur Bereitung von Chinawein eignen. Der Alkaloidgehalt läfst sich nach O. Schweissinger leicht in der Weise bestimmen, dafs man 20 g des Extraktes eindampft, mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit und 300 g Äther versetzt und im übrigen nach der von der Pharmakopöe für Cortex Chinae vorgeschriebenen Methode verfährt. Schweissinger fand durchschnittlich 5,08 Proz. Alkaloide; weniger als 300 g Äther (die Pharmakopöe schreibt 170 g vor) darf man nicht verwenden, da sonst zu wenig Alkaloide gefunden werden. *(Durch Pharm. Centralh.)*

Liquor antihydrorrhoicus. Dieser in letzter Zeit öfters genannte und als Mittel gegen Schweifsfüfse etc. empfohlene Liquor soll in folgender Weise bereitet werden: Ein Gemisch aus 100 Teilen trocknen Natriumbutyrats und 100 Teilen trocknen Natriumacetats mit 160 Teilen Alkohol (90°) und 280 Teilen Schwefelsäure wird der Destillation unterworfen. Die entweichenden Dämpfe von Buttersäureäthyläther und Essigsäureäthyläther läfst man in einen Ballon eintreten, wo sie mit Chlorgas zusammentreffen, welches in einem anderen Entwickelungsgefäfse aus 450 Teilen Braunstein, 450 Teilen Kochsalz und 1000 Teilen Schwefelsäure entwickelt wurde. Unter dem Einflufs des direkten Sonnenlichtes findet eine chemische Einwirkung des Chlors auf die oben genannten Äther statt. Die resultierenden chlorierten Äther verdichten sich und werden in tropfbar flüssigem Zustande von einer Mischung aus 3760 Teilen konzentrierter Salzsäure, 120 Teilen Alkohol und 120 Teilen Glycerin aufgenommen und das Ganze mit etwas Lackmuspapier schwach rot gefärbt. *(Pharm. Zeit. 33, p. 258.)*

Mixtura sulfurica acida soll nach der Pharmakopöe in der Weise dargestellt werden, dafs 1 Teil konzentrierte Schwefelsäure mit 3 Teilen Weingeist unter Umrühren und mit der Vorsicht zu mischen sind, dafs sich die Flüssigkeit nicht über 50° erwärmt. O. Linde hält diese Vorschrift für unzweckmäfsig, weil das Präparat erstens von vornherein nicht gleichmäfsig ausfällt, weil es zweitens im Laufe der Zeit seine Zusammensetzung ändert und weil drittens der Gehalt an freier Schwefelsäure ein zu hoher ist.

Von den Bestandtteilen der Mixt. sulfur. acida, Schwefelsäure, Äthylschwefelsäure, Äthylalkohol und Wasser, ist die Äthylschwefelsäure als der wirksame Bestandteil des Präparates aufzufassen, die freie Schwefelsäure aber als eine Verunreinigung desselben. Dieser Auffassung entspricht die Vorschrift der Pharmakopöe, indem sie eine Temperaturerhöhung auf nur 50° gestattet, nicht, weil thatsächlich Äthylschwefelsäure aus Alkohol und Schwefelsäure sich um so rascher bildet, je höher die Temperatur ist; bei der Temperatur des siedenden Wassers bedarf es nur weniger Minuten bis zur Bildung der gröfstmöglichen Menge Äthylschwefelsäure, bei Kühlung durch Eis entsteht überhaupt keine solche.

Das Präparat der Pharmakopöe ändert ferner seine Zusammensetzung, indem im Laufe der Aufbewahrung der Gehalt an Äthylschwefelsäure bis zu einem gewissen Maximum steigt. Mit der fortschreitenden Bildung von Äthylschwefelsäure erhöht sich auch das spez. Gewicht der Flüssigkeit, was schon oft zu Unzuträglichkeiten bei Revisionen geführt hat, andererseits wird das Sättigungsvermögen gegen Alkalien erniedrigt.

Um endlich den Gehalt an freier Schwefelsäure möglichst herunter zu drücken, empfiehlt es sich nach den Untersuchungen von Hübner und Millon, gleiche Äquivalente Alkohol und Schwefelsäure zu mischen.

Den vorstehend angeführten Gesichtspunkten folgend, würde, um ein ungleich besseres Präparat zu erhalten als das seitherige, die Bereitung in folgender Weise zu erfolgen haben: „100 Teile konzentrierte Schwefelsäure werden unter Umrühren in dünnem Strahle langsam in 50 Teile Weingeist gegossen und die Mischung im Wasserbade kurze Zeit erhitzt. Nach dem Erkalten werde sie mit Weingeist auf 400 Teile ergänzt.“ Verfasser geht aber noch weiter und will die Mixtura sulfurica acida durch eine spirituöse Lösung reiner Äthylschwefelsäure ersetzen. Zur Darstellung der letzteren mischt man konzentrierte Schwefelsäure mit dem halben Gewicht Alkohol, sättigt das Gemisch mit Baryumcarbonat und fällt nach Zusatz von Wasser mit Schwefelsäure aus, oder mit Bleiweifs und fällt mit Schwefelwasserstoff das Blei aus, und konzentriert dann die auf solche Weise erhaltene verdünnte Lösung von Äthylschwefelsäure durch Abdampfen im Vacuum. Zur Bereitung der Mixtura sulfurica acida wäre die Äthylschwefelsäure mit Alkohol so weit zu verdünnen, dafs die Flüssigkeit etwa 25 oder 30 Proz. Äthylschwefelsäure enthielte. Der Gehalt an diesem Körper läfst sich durch Titrieren mit Kalilauge leicht bestimmen. *(Pharm. Centralh. 29, p. 151.)*

Zur Bestimmung des Quecksilberchlorids in Verbandstoffen. C. Denner unterwirft die bisher (vergl. S. 34, 126 und 218) bekannt gegebenen Methoden zur Bestimmung des Sublimats in Verbandstoffen einer Kritik und empfiehlt schliefslich eine auf der Einwirkung des Jods auf Schwefelquecksilber beruhende jodometrische Methode, deren Anwendung weder vorhandene freie Säure, noch Glycerin und Fuchsin hinderlich ist.

Übergiefst man gefälltes Schwefelquecksilber in einer Stöpselflasche mit Jod-Jodkaliumlösung und schüttelt einige Male kräftig, so verschwindet der schwarze Niederschlag; an seiner Stelle erscheint ein hellgelber, der Schwefel ist, und in der Flüssigkeit findet sich das Quecksilber als

$HgJ_2, 2\,JK$ gelöst. Bei dieser Art der Anstellung des Versuches ist jedoch in der Regel die Umsetzung keine vollständige. Der frei werdende Schwefel umhüllt einen Teil des Schwefelquecksilbers und macht es der Einwirkung des Jods unzugänglich, so dafs selbst bei grofsem Überschufs von Jod und nach lange fortgesetztem Schütteln immer noch einzelne Flöckchen des Niederschlages schwarz gefärbt bleiben. Diesem Übelstande läfst sich aber in einfacher Weise dadurch begegnen, dafs man das Schwefelquecksilber, bevor man die Jodlösung zufügt, mit einigen Kubikcentimetern Schwefelkohlenstoff übergiefst. Die Reaktion verläuft dann glatt im Sinne der Gleichung: $HgS + 2\,J + 2\,JK = HgJ_2, 2\,JK + S$.

Bedient man sich hierbei eines Überschusses titrierter Jodlösung und nimmt diesen nach vollendeter Zersetzung des Schwefelquecksilbers mit $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung hinweg, so erfährt man die mit dem Schwefelquecksilber in Reaktion getretene Menge Jod, aus welcher das HgS oder die diesem äquivalente Menge jeder anderen Quecksilberverbindung, aus welcher dasselbe hervorgegangen ist, leicht berechnet werden kann. 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung entspricht demnach 0,0116 HgS oder 0,01 Hg oder 0,01355 $HgCl_2$.

Die in gröfserer Anzahl angestellten Versuche haben ergeben, dafs sich Quecksilberverbindungen auf diesem mafsanalytischen Wege mit grofser Genauigkeit bestimmen lassen und dafs die Methode sich sehr gut eignet zu einer raschen und bequemen Bestimmung des Sublimats in Verbandstoffen, sofern man nicht in der Benutzung des vielgeschmähten Schwefelwasserstoffes einen Mangel erblicken will. Man bedient sich hierbei mit Vorteil der von Beckurts vorgeschlagenen Extraktion mit heifser Kochsalzlösung und verfährt im übrigen am besten in folgender Weise:

27,1 g des Verbandstoffes werden in einem in 10 ccm geteilten Mefscylinder mit einer heifsen Lösung von 2 g Kochsalz in ca. 300 ccm Wasser übergossen. Der Cylinder werde verschlossen und von Zeit zu Zeit einmal kräftig umgeschüttelt. Nach dem Erkalten fülle man zu 320 ccm auf und verwende 150 ccm der abgegossenen Lösung zur Bestimmung des darin enthaltenen Quecksilberchlorids nach der oben beschriebenen Methode. Das durchschnittliche spez. Gewicht der Verbandstoffe wird sich nicht weit von dem der Cellulose entfernen, 27,1 g verdrängen nahezu 20 ccm Wasser, und 150 ccm des wie vorgeschrieben bereiteten Auszuges enthalten das Quecksilberchlorid aus 13,55 g Verbandstoff. Dividiert man die zur Zersetzung des Schwefelquecksilbers verbrauchten Kubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung durch 10, so findet man den Prozentgehalt des Verbandstoffes an Quecksilberchlorid. *(Pharm. Centralh. 29, p. 207.)*

Sozojodol. Unter dem Namen Sozojodol bringt die chemische Fabrik H. Trommsdorff eine Anzahl Präparate in den Handel, welche bestimmt sind, einen nicht riechenden und ungiftigen Ersatz des Jodoforms zu leisten.

Die Muttersubstanz der Sozojodole ist eine durch Jodierung der Paraphenolsulfosäure erhaltene Säure, die Dijodparaphenolsulfosäure

$$C_6H_2J_2{<}^{OH\ (1)}_{SO_3H(4)}.$$

Dieselbe bildet mit verschiedenen Basen Salze, von denen zur Zeit besonders diejenigen der Alkalien zur medizinischen Verwendung empfohlen werden.

Sozojodol, leicht löslich, saures Dijodparaphenolsulfosaures Natrium $C_6H_2J_2(OH), SO_3Na + 2\,H_2O$ löst sich in etwa 12—13 Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, auch in Glycerin.

Sozojodol, schwer löslich, saures Dijodparaphenolsulfosaures Kalium $C_6H_2J_2(OH)SO_3K$ krystallisiert ohne Krystallwasser und löst sich in Wasser und Glycerin nur etwa im Verhältnis von 1:50.

Beiden Verbindungen kommen antiseptische Eigenschaften zu; die schwer lösliche Form wird besonders für solche Fälle empfohlen, in denen eine lang anhaltende antiseptische Wirkung beabsichtigt wird. Beide Präparate sind ferner vollkommen geruchlos.

Andere Salze der Dijodparaphenolsulfosäure, nämlich das schwer lösliche Sozojodol-Quecksilber, -Silber und -Ammonium und das leicht lösliche Sozojodol-Zink, -Blei und -Aluminium, über welche zum Teil gleichfalls schon günstige Erfahrungen vorliegen, sollen demnächst in den Handel gelangen. *(Durch Pharm. Zeit., 33 p. 257.)*

Sulfonal. Unter dem Namen Sulfonal (der Name „Sulfonal" soll die Beziehungen der Verbindung zum Schwefel und zu den Acetalen zum Ausdruck bringen) beschreibt Prof. Kafs in der „Berliner klinischen Wochenschrift" das zuerst von Prof. Braumann dargestellte Diäthylsulfondimethylmethan, welches er auf Grund seiner Versuche als Schlafmittel empfiehlt, und zwar unter die Gruppe derjenigen Substanzen zählt, welche das normale periodische Schlafbedürfnis unterstützen und da, wo es fehlt, hervorrufen.

Das Sulfonal wird dargestellt, indem in eine Mischung von 2 Teilen Mercaptan (C_2H_5SH) und 1 T. Aceton ($[CH_3]_2CO$) trockenes Salzsäuregas eingeleitet wird, wobei sich durch Kondensation unter Wasserabscheidung Dithioäthyldimethylmethan ($[CH_3]_2C[SC_2H_5]_2$) bildet. Nachdem dasselbe mit Wasser und Natronlauge gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet worden ist, wird es destilliert und bildet dann eine stark lichtbrechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom Siedepunkte 190 bis 191°. Dieselbe wird mit 5 proz. Kaliumpermanganatlösung geschüttelt, wobei allmählich etwas Essigsäure oder Schwefelsäure zugetropft wird und im ganzen so viel Permanganat zugegeben, dafs schliefslich eine dauernde Rotfärbung eintritt. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade erwärmt, heifs filtriert, worauf sich das Sulfonal beim Erkalten ausscheidet, welches nun durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser oder Alkohol gereinigt werden kann. Bei der Behandlung mit saurer Kaliumpermanganatlösung wird der Schwefel im Dithioäthyldimethylmethan oxydiert und das gebildete Sulfonal oder Diäthylsulfondimethylmethan besitzt die Formel:

$$(CH_3)_2C(SO_2C_2H_5)_2.$$

Das Sulfonal bildet schwere, farblose Tafeln oder Plättchen, ist völlig geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 130 bis 131° und siedet bei 300° fast ohne Zersetzung. Es löst sich in 18 bis 20 T. heifsem Wasser, in gegen 100 T. Wasser von mittlerer Temperatur; leichter löslich ist es in Alkohol und in Alkoholäthermischung. Von Säuren oder Alkalien, sowie von Oxydationsmitteln wird es weder in der Kälte noch in der Wärme ergriffen; konzentrierte Schwefelsäure wirkt auch in der Wärme kaum darauf ein, ebenso beständig ist es gegen rauchende Salpetersäure, Königswasser, Chlor und Brom.

Kafs gibt Erwachsenen das Sulfonal in Dosen von 1 bis 3 g (durchschnittlich 2 g), entweder in Oblate (das Pulver ist nicht voluminös) oder mit Wasser aufgeschwemmt, und zwar in den frühen Abendstunden. Ein Geschmackkorrigens ist bei der völligen Geschmacklosigkeit des neuen Schlafmittels unnöthig. Besonders angezeigt ist dasselbe bei vielen Formen von Schlaflosigkeit, die auf Erregung des Nervensystems beruhen. Nebenwirkungen, namentlich eine Wirkung auf das Herz, wurden bis jetzt nicht beobachtet.

Bei der aufserordentlichen Beständigkeit des Sulfonals gegen chemische Einflüsse wollte sich eine charakteristische Reaktion für dasselbe nicht finden lassen und man mufste sich darauf beschränken, seinen Schwefelgehalt durch die bekannte Heparprobe festzustellen. Inzwischen ist es

G. Vulpius gelungen, durch Benutzung eines Reduktionsmittels einen äufserst anerkannten Nachweis von Sulfonal zu liefern. Wird nämlich eine kleine Menge (0,1 g) Sulfonal mit etwa dem gleichen Gewichte Cyankalium zerrieben und die Mischung in einem trockenen Reagiercylinder über der Flamme erhitzt, so füllt sich das Glas rasch mit einem dicken Nebel unter Entwickelung des unausstehlichen Mercaptangeruches in der höchsten Potenz. Es bedarf kaum besonderer Erwähnung, dafs andere schwefelhaltige organische Verbindungen diese Geruchsreaktion nicht geben, sondern ausschliefslich Mercaptanderivate. Dabei ist die Art des Geruches so eigenartig, dafs sie mit keiner anderen verwechselt werden kann. Dagegen darf nicht unerwähnt bleiben, dafs auch beim Erhitzen des Sulfonals für sich allein ein jedenfalls durch teilweise Zersetzung des bei 300° siedenden Körpers bedingter, eigentümlich lauchartiger und zugleich scharfer Geruch entsteht, welcher jedoch nicht entfernt die Intensität desjenigen erreicht, welcher sich beim Schmelzen mit Cyankalium bemerklich macht. — Man ist aber ferner auch in der Lage, mittels der nämlichen Probe gleichzeitig den Schwefelgehalt an und für sich nachweisen zu können. Wenn man nämlich den Rückstand im Reagiercylinder nach dem Erkalten in heifsem Wasser aufnimmt und einige Tropfen dieser Flüssigkeit zu einer verdünnten Lösung von Ferrichlorid bringt, so entsteht sofort die bekannte blutrote Färbung, welche Rhodankalium mit Eisenoxydsalzen gibt. Es hatte sich also beim Erhitzen von Sulfonal mit Cyankalium etwas Kaliumsulfocyanid gebildet. *(Nach Pharm. Zeit. u. Pharm. Centralh.)*

Verbesserung des Marsh'schen Apparats. Die gewöhnlich gebrauchten Marsh'schen Apparate leiden zumeist an dem Mangel, dafs sich ein genügend starker und längere Zeit hindurch gleichmäfsiger Strom, der aufserdem noch nach Belieben reguliert, event. zeitweilig ganz unterbrochen werden kann, nicht erzielen läfst. E. Lehmann schlägt als Verbesserung folgende Einrichtung vor: Eine weithalsige Flasche von gestreckt birnenförmiger Form wird mit einem dreimal durchbohrten Stopfen aus Korkholz (besser dürfte wohl ein Kautschukstopfen sein) geschlossen; zwei Öffnungen dienen, wie gewönlich, für Trichterrohr und Gasleitungsrohr, in die dritte Öffnung führt man einen ohne Mühe verschiebbaren Glasstab ein, welcher am unteren Ende mit einer angeschmolzenen Öse aus Platindraht versehen ist. An diese Öse werden nun 3—4 cm lange Zinkstäbchen, welche mit Platindraht spiralig so umwunden sind, dafs sie aus der Spirale nicht herausfallen können, angehängt; 5 bis 6 solcher Stengelchen genügen für ein Entwickelungsgefäfs von $\frac{3}{4}$ l Inhalt. Wird nun in die Entwickelungsflasche verdünnte Säure gegeben, so ist man durch Auf- und Niederschieben des Glasstabes in der Lage, die Gasentwickelung lebhafter oder sparsamer verlaufen zu lassen oder ganz zu unterbrechen, auch ist die Entwickelung von Wasserstoff infolge der Kontaktwirkung des metallischen Platins auf das Zink eine sehr energische und dabei doch gleichmäfsige. *(Pharm. Zeit. f. Rufsland 27, p. 193.)* *G. H.*

Vom Auslande.

Die chemische und physiologische Untersuchung des Magensaftes ist bekanntlich durch deutsche Ärzte in erster Reihe ausgebildet worden. Bourquelot stellt nun die Forderung auf, dafs diese Untersuchung so sehr verallgemeinert werden müsse, wie diejenige des Harns. Man solle den Kranken mit der Magenpumpe während der Verdauungsthätigkeit eine kleine Menge Magensaft entnehmen und zunächst den Grad seiner Acidität mittels titrierter Natronlauge oder Barytwasser ermitteln, hier-

auf die freien Säuren mittels Tropaeolin und die Art derselben mit dem Uffelmann'schen Reagens bestimmen, soweit es sich um Milchsäure und Buttersäure handelt, während die Salzsäure entweder durch das Rheoch'sche oder durch das Günzburg'sche Reagens nachgewiesen werden soll. Durch jede freie Säure wird die verdünnte Tropaeolinlösung kirschrot gefärbt, eine verdünnte Methylanilinviolettlösung nur durch Salzsäure gebläut, die braunrote Rheoch'sche Flüssigkeit durch letztere allein kirschrot. Man bereitet dieses Reagens durch Mischen von 20 ccm einer 10proz. Rhodankaliumlösung mit 5 ccm einer 5proz. Ferriacetatlösung. Das Uffelmann'sche Reagens ist eine amethystblaue Mischung von 6 Tropfen Eisenchloridlösung und ebensoviel gesättigter wässriger Phenollösung mit 40 ccm Wasser, welche durch 0,05 Proz. Milchsäure kanariengelb, durch ebensoviel Buttersäure graugelb wird. Wenn nötig, wird statt des Magensaftes die wässrige Lösung des Verdunstungsrückstandes seiner Ätherausschüttelung verwendet. Günzburg's Reagens ist die gelbrote Lösung von 1 Teil Vanillin und 2 Teile Phloroglucin in 30 Teilen Alkohol und wird durch Salzsäure lebhaft rot. *(Journ. de Pharm. et di Chim. 1888, T. XVII, p. 367.)*

Die Entwickelungsgeschichte der spanischen Fliege war merkwürdigerweise bisher ein noch sehr wenig gekannter Gegenstand. Man glaubte nur annehmen zu dürfen, dafs die Tiere aus dem Boden kämen. Sehr verdienstlich sind daher die mühevollen und vom besten Erfolge gekrönten Untersuchungen und Beobachtungen, welche Beauregard in dieser Richtung anstellte. Dank ihnen wissen wir jetzt, dafs die Cantharide ihre Eier in die Erde legt, wo aus ihnen eine erste mit grofser Beweglichkeit und Geschicklichkeit im Graben ausgerüstete Entwickelungsform hervorgeht. Dieses Wesen sucht nun im Boden bis zu den Zellen unterirdisch bauender Bienenarten zu gelangen, in deren Nähe die Cantharide ohnehin schon ihre Eier legt, um dann, zur Larve umgebildet, als solche den ganzen Inhalt jener Zellen aufzuzehren. Jetzt bohrt sich die Larve tiefer in den Boden ein und verbringt dort den Winter im Zustande einer Pseudonymphe, eine Eigentümlichkeit, welche zu der irrigen Meinung Veranlassung gegeben hat, dafs die Cantharidenlarven sich von Pflanzenwurzeln ernähren. Den Boden verläfst das Tier erst wieder im neuen Sommer nach Vollendung seiner Metamorphose zur eigentlichen spanischen Fliege. Diese Untersuchungen lassen also die Canthariden in gänzlich unerwarteter Weise in einem wichtigen Abschnitt ihres Lebens und ihrer Entwickelung als wirkliche Schmarotzer von Hymenopteren erscheinen. Die Ergebnisse sind alle durch direkte Beobachtung festgestellt und frei von jedem Einwurf. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 341.)*

Konzentrierte Borsäurelösungen, vermittelt durch Zusätze anderer Stoffe, haben schon längst die Aufmerksamkeit der Ärzte auf sich gezogen. Mansier wiederholt daher in der Hauptsache nur Bekanntes, wenn er solche mit Hilfe von Magnesia oder Glycerin gewonnene Solutionen erwähnt. Gleichwohl enthalten seine Mitteilungen einige interessante Beobachtungen. Er fand so, dafs keine Kohlensäureentwickelung auftritt, wenn man in eine konzentrierte wässerige Borsäurelösung eine Auflösung eines Alkalicarbonates giefst, dafs dieses aber sofort geschieht, wenn man jetzt etwas Glycerin zugibt. Somit ist die Borsäure unter den beschriebenen Verhältnissen nur mit Beihilfe von Glycerin im Stande, bei gewöhnlicher Temperatur die Alkalicarbonate zu zerzetzen. Ebenso gestalten sich die Dinge, wenn man Borsäure auf die Lösungen von Alkali-Sulfiden, Hyposulfiden, Acetaten und Salicylaten in der Kälte einwirken läfst. Auch hier kommt es zur Zersetzung dieser Verbindungen erst

dann, wenn man noch Glycerin hinzubringt. Eine Auflösung von Borax in konzentriertem Glycerin reagiert sauer, nach ihrer Verdünnung mit Wasser dagegen alkalisch. Eine wässerige Borsäurelösung bedarf bis zum Eintreten einer alkalischen Reaktion auf Phenolphtalein nicht einmal halb soviel einer titrierten Kalilösung als bei gleichzeitger Anwesenheit erheblicher Glycerinmengen. Endlich wird die saure Reaktion einer Borsäurelösung im Wasser gegenüber Lackmuspapier ausgesprochener durch Zusatz von Glycerin. *(Arch. d. Pharm. 1888, p. 97.)*

Über die Wirkung von Cascara Sagrada, mit welchem Namen die Rinde von Rhamnus purshiana bezeichnet wird, weifs Bufalini nur Günstiges zu berichten. In sieben Fällen damit behandelter habitueller Verstopfung erzielte er nicht nur während der im Einzelfalle 5 g des trockenen Extraktes verbrauchenden Behandlung selbst die erwünschten Ausleerungen, sondern, nachdem der Gebrauch nach 6 Wochen sistiert wurde, kehrte auch innerhalb der nachfolgenden 2 Monate der frühere Zustand, nur in sehr viel geringerem Grade wieder, denn während vor der Behandlung durchschnittlich nur alle 8 Tage ein Stuhl erfolgt war, betrug nach derselben die durchschnittliche Pause zwischen 2 Ausleerungen nur 2 Tage. *(Annali di Chem. e di Farm. 1888, Febbr., p. 88.)*

Zum Nachweis der Fälschung von Safranpulver dient nach Bietsch und Coreil folgendes Verfahren. Man bringt eine kleine Priese des Pulvers auf einen Objektträger, setzt einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu und setzt rasch das Deckglas auf, worauf man möglichst schnell die ganze Probe bei schwacher Vergröfserung unter dem Mikroskop durchmustert. Jedes Safranpartikelchen zeigt sich hierbei von einer dunkelblauen Zone umgeben, so dafs schon das Fehlen der letzteren, bei einer gröfseren Anzahl von Pulverteilchen die Thatsache der vorgenommenen Fälschung beweist. Ferner bringt man zu einer Priese des Pulvers etwa 10 ccm einer Mischung aus 1 Teil Essigsäure und 3 Teilen Glycerin, läfst einige Augenblicke kochen, verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser, läfst absetzen und bringt dann das zu Boden gesunkene Pulver unter das Mikroskop. Safran zeigt sich hierbei vollständig entfärbt und in seiner charakteristischen Struktur, während beigemengte Blütenteile anderer Pflanzen noch mehr oder minder gefärbt erscheinen. Matte, gelbliche, ovale, auf Zusatz von Jodjodkalium sich bläuende Fragmente verraten Curcumazusatz, wofür man sich die Bestätigung verschafft, indem man ein kleines, auf mehrfach gelegtes Filtrierpapier gebrachtes Häufchen des verdächtigen Safranpulvers mit etwas Chloroform oder Äther begiefst, bis sich ringsum ein mehrere Centimeter breiter Fleck gebildet hat. Auf ihn bringt man nach dem Abdunsten etwas Borax und einen Tropfen Salzsäure, worauf die bei reinem Safran gelb bleibende Farbe in Braunrot übergeht, wenn Curcuma zugegen. *(Jorn. de Pharm. et di Chim. 1888, T. XVII, p. 301.)*

Die Verzuckerung von Stärkemehl durch Säuren war nach den bisher in der Grofsindustrie benutzten Methoden stets begleitet von einer durch besondere Rühr- und Mahlapparate bewerkstelligten Zertrümmerung der Zellen des stärkemehlhaltigen Rohmaterials. Da gleichzeitig ziemlich viel Säure verwendet werden mufste, so erfuhren auch die Zellhäute eine gewisse Umbildung in Ulminkörper, so dafs man bei der Trennung der zuckerhaltig gewordenen Flüssigkeit von den suspendierten Zellhäuten und ihren Umbildungsprodukten erhebliche technische Schwierigkeiten zu überwinden hatte. Bondonneau und Foret arbeiten nun mit verdünnterer, nur etwa 1 Proz. starker Säure bei einer zwischen 90 und 100° liegenden Temperatur und erreichen durch lange Dauer der Einwirkung, dafs die Verzuckerung des Stärkemehls in den

Zellen der betreffenden Pflanzenteile selbst und ohne Verletzung der Membran stattfindet. Durch Diffusion gelangt allmählich sämmtlicher, durch Umbildung allen Stärkemehls entstandener Zucker in die Flüssigkeit, während die übrigen Stoffe, wie Proteïnkörper, Extraktivstoffe und Fett in den Zellen zurückgehalten werden. Nicht nur gestaltet sich hierdurch die Trennung der zuckerhaltigen Flüssigkeit von dem Rückstande viel leichter, sondern der letztere bildet jetzt auch ein sehr geschätztes und wertvolles Futtermaterial. *(Ac. de sc. p. Journ. d. Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 224.)*

Isomere des Cinchonins und von diesem durch ihr optisches Verhalten sich unterscheidend sind, wie schon mitgeteilt, von Jungfleisch und Léger durch Erhitzen des Cinchonins mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohr in gröfserer Zahl dargestellt und davon die sechs hauptsächlichsten isoliert worden. Die genannten Autoren geben nun eine genaue Beschreibung des von ihnen benutzten Trennungsverfahrens, von welchem nachstehend nur die bezeichnendsten Züge angedeutet werden sollen. Zunächst wird eine Trennung der in Äther löslichen Basen von den hierin unlöslichen vorgenommen. Aus den ersteren wird dann das Cinchonigin als Hydrochlorat, das Cinchonilin als Dihydrojodat abgeschieden. Die Trennung der in Äther unlöslichen Basen von einander gründet sich einerseits auf die Löslichkeit des Oxycinchonins in schwachem Weingeist, andererseits auf die Ausscheidung des Cinchonibins als Succinat und des Cinchonifins als Hydrojodat. Eine genaue Charakteristik der einzelnen Basen wird für später in Aussicht gestellt. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 241.)*

Morphin mit Schwefelsäure und zweibasischen Säuren gleichzeitig behandelt, liefert nach Chastaing und Barillot eigentümliche, nicht krystallisierbare, weifse Verbindungen, welche sich unter Einflufs von Luft und Licht schwach grün färben, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln meist unlöslich sind und nur von kochendem Wasser in erheblicher Menge aufgenommen werden, nämlich zu etwa 1 Proz. Sie verhalten sich im allgemeinen wie mehrwertige Phenole. Von wässerigen und alkoholischen Alkalien werden sie leicht aufgenommen und diese Lösungen röten sich an der Luft, worauf dann durch Neutralisation mit einer Säure blaue Flocken ausgeschieden werden, die sich in Äther mit violetter und in Chloroform mit blauer Farbe lösen. Aus diesen Lösungen erhält man beim freiwilligen Verdunsten prächtige blaue Krystalle, welche stets nach der Formel $C^{16}H^{22}N^{2}O^{4}$ zusammengesetzt sind, während die ursprünglichen Reaktionsprodukte der Schwefelsäure auf Morphin um $CH^{2}O$ von einander abweichen, je nachdem die zugesetzte zweibasische Säure Oxalsäure, Malonsäure oder Bernsteinsäure gewesen ist. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 272.)*

Die Indophenole spielen in der Färberei eine stets wachsende Rolle. Das Verfahren zur fabrikmäfsigen Herstellung dieser in Wasser nicht, in Weingeist mit blauer Farbe löslichen Verbindungen haben sich Köchlin und Witt patentieren lassen. Die eigentliche Färbeprozedur hat grofse Ähnlichkeit mit der Indigofärberei. Der käufliche Indophenolteig wird, in alkalischem Wasser verteilt, durch die Einwirkung von Glykose zu Zuckerverbindungen reduziert, worauf man in die noch weiter verdünnte, grüngolden schimmernde Lösung in der Wärme die zu färbenden Stoffe bringt und die eigentliche Farbe auf denselben entweder durch langes Aushängen an der Luft oder durch ein oxydierendes Bad hervorruft. Zu letzterem eignet sich eine ammoniakalische Lösung eines Kupfersalzes, durch welche Luft geblasen wird. Hierbei wirkt das Cuprisalz als Sauerstoffüberträger an die Leukindophenole, während es selbst in Cuprosalz

übergeht, welches durch die eingeblasene Luft sich aufs neue in Cuprisalz umwandelt. Übrigens kann die Reduktion und Auflösung des Indophenols auch durch Zinnsalz erreicht werden, während alsdann das Ausfärben in einem warmen Bad von Kaliumbichromat stattfinden mufs. Die in solcher Weise mit Indophenol blau gefärbten Stoffe sind waschecht und widerstehen auch den direkten Sonnenstrahlen. *(Monit. scient. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 327.)*

Der Nachweis von Vergiftungen durch Ätzalkalien ist nicht so leicht und einfach, wie es den Anschein haben könnte, da einerseits oft rasch der Übergang in Carbonat sich vollzieht und andererseits das Alkali mit den Albuminsubstanzen Verbindungen eingeht. Vitali empfiehlt folgendes Verfahren. Handelt es sich um den Nachweis in festen Substanzen, wie etwa Fleisch, so werden dieselben im fein zerschnittenen Zustande mit ihrem achtfachen Volumen Weingeist 24 Stunden digeriert, während man Flüssigkeiten unter möglichstem Abschlufs der Luft bei thunlich niederer Temperatur zur Trockne verdunstet. Der alkoholische Auszug wird in einer kleinen Menge mit präzipitiertem Mercurochlorid geschüttelt, welches geschwärzt wird, wenn Ätzalkalien frei oder in einer Verbindung mit Proteïnstoffen zugegen waren. Um eine mögliche Verwechselung mit Quecksilbersulfid auszuschliefsen, welches durch vorhandenen Schwefelwasserstoff oder durch Schwefelalkalien entstanden sein könnte, wird das gesammelte dunkle Pulver mit Salpetersäure digerirt, wodurch nur eine durch Ätzkalien entstandene Schwärzung, Mercurooxyd, verschwindet, nicht aber das Schwefelquecksilber gelöst wird. Hat man in der Form von Schwärzung des Calomels durch die alkoholische Flüssigkeit ein positives Resultat bezüglich der Anwesenheit von Ätzkalien erhalten, so wird der Rest derselben mit Schwefelsäure versetzt, wodurch das betreffende Alkalisulfat ausfällt. Der Niederschlag wird getrocknet und geglüht, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und die Lösung teils zur Gewinnung kleiner Krystalle durch Verdunstung, teils zur Anstellung der bekannten zur Unterscheidung von Kalium und Natrium üblichen Reaktionen verwendet. Auf diesem Wege hat man jedoch nur das etwa noch im freien Zustande vorhandene Ätzalkali nachweisen können. Um nun auch das schon mit Albuminkörpern verbundene zu ermitteln, wird der in Weingeist nicht löslich gewesene Teil des Verdunstungsrückstandes oder das mit Weingeist ausgezogene Fleisch mit gekochtem Wasser erschöpft und den bis zur Syrupkonsistenz durch Abdampfen eingeengten Auszügen das sechsfache Volumen absoluter Weingeist und dann Äther bis zur vollständigen Ausscheidung alles hierdurch Fällbaren zugesetzt. Der Niederschlag verrät darin vorhandenes, an Eiweifsstoffe gebundenes Ätzalkali durch schwärzende Wirkung auf Calomel. Die Art des Alkali wird gefunden durch Behandeln der Asche des geglühten Niederschlages mit Salzsäure und Vornahme der üblichen Reaktionen mit dieser Lösung. Schliefslich wird noch der Alkaligehalt in Wasser unlöslicher Proteïnverbindungen durch Behandlung des auch mit Wasser erschöpften Fleisches mit verdünnter Salzsäure und im übrigen gleiches Verfahren festgestellt. *(L'Orosi, 1888, Febbr., p. 37.)*

Gefrierenlassen von Apfelwein hat Lechartier in der Absicht unternommen, um sich zu überzeugen, ob dabei etwa für das Getränk in Bezug auf Güte und Haltbarkeit vortheilhafte Veränderungen eintreten. Es zeigte sich nun, dafs bei mehrtägiger Einwirkung von Temperaturen von — 12—20° beinahe reines Wasser ausfriert und die rückbleibende Flüssigkeit an Extrakt und Weingeist entsprechend reicher wird, so dafs man aus geringwertigem Obstwein eine gehaltreichere Sorte auf diesem Wege gewinnt, wobei aber vorhandene schlechte

Eigenschaften des Geruchs und Geschmacks in gleichem Grade sich steigern. Dagegen vermag selbst eine fünftägige Dauer der bezeichneten niederen Temperatur die zymogenen Bakterien nicht zu vernichten, sodafs noch nicht zum Abschlufs gelangte Gährungsvorgänge, welche natürlich während jener niederen Temperaturlage unterbrochen waren, nach der Rückkehr zur gewöhnlichen Temperatur wieder beginnen. Unter diesen Umständen wirkt also starkes Erkalten nicht konservierend auf das Getränk. *(Ac. de scient. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 319.)*

Das Erwärmen von Apfelwein zum Zwecke seiner Konservierung hat Lechartier befriedigende Resultate geliefert, mochte dasselbe in den geschlossenen Flaschen oder aber in eigens dafür bestimmten Zirkulationsapparaten erfolgen, wobei im letzteren Falle das erwärmte Getränk im Vollbesitze seiner Erwärmungstemperatur auf Fässer gefüllt wurde, welche sofort gespundet wurden. Dabei war es gleichgiltig, ob der so behandelte Apfelwein 3 oder 6 Proz. Alkohol enthielt und sein Zuckergehalt 4 g oder 40 g im Liter betrug. Wurden die Gefäfse nach Monaten oder nach Jahresfrist wieder geöffnet, so zeigten sich nur vereinzelte Gasblasen, wenn die Erwärmung bis zu 55—58^0 gesteigert gewesen war, gar keine solchen, aber, sobald man dort 60^0 überschritten hatte. Leider besitzt aber der so behandelte Apfelwein unter allen Umständen einen eigentümlichen Geruch und Geschmack nach gekochtem Obst, was sich aber wieder beseitigen läfst, wenn man dem Getränk nach Öffnung seines Behälters etwa 4 Proz. nicht erwärmt gewesenen Apfelweins zusetzt, worauf dann eine Art von Nachgährung eintritt und die ganze Menge den charakteristischen prickelnden Geruch und Geschmack guten Ciders annimmt. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 322.)*

Die chemische Wirkung von Bacterium Aceti ist je nach den Umständen eine sehr verschiedene, wie Brown beobachtet hat. Liefs er Reinkulturen dieses Mikroben auf verdünnten reinen Äthylalkohol wirken, so entstand reine Essigsäure, aus 3 proz. Lösung von normalem Propylalkohol Propionsäure. Bei Einwirkung auf reines oder auf mit 1 Proz. Methylalkohol versetztes Hefewasser entstehen selbst nach Wochen in der Hauptsache Ammoniak und Ammoniumcarbonat, dagegen nur unbedeutende Spuren von Buttersäure und noch geringere von Ameisensäure. Völlig unwirksam ist eine Reinkultur von Bacterium Aceti gegenüber gährungsfähigen Zuckerarten. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 390.)*

Der Nachweis von Aldehyden im Handelssprit erfolgt bekanntlich in der Regel mittels einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung, welche sich durch jene Körper wieder rötet. Nach Gayon kommt es aber sehr darauf an, bei Bereitung und Benutzung des genannten Reagenzes stets in einer und derselben Weise zu verfahren. Man giefst zu einer Lösung von 1 g Fuchsin in 1000 ccm Wasser 20 ccm einer gesättigten wässerigen Lösung von Natriumbisulfit und fügt nach einer Stunde, wenn vollständige Entfärbung eingetreten, 10 ccm reiner konzentrierter Salzsäure hinzu. Der auf Aldehyde zu prüfende Alkohol wird mit so viel Wasser verdünnt, dafs er 50 proz. ist, und nun 1 ccm der entfärbten Fuchsinlösung in einem Reagiercylinder mit 2 ccm des verdünnten Weingeistes gemischt. Wenn in 500 Litern Weingeist auch nur 1 g Aldehyd vorhanden ist, so ist nach wenigen Minuten bei gewöhnlicher Temperatur eine rötliche Färbung wahrzunehmen. Man konnte in dieser Weise feststellen, dafs die Aldehyde nur in den ersten Destillationsanteilen sich anhäufen und dafs der sogenannte Vorlauf auch der feinsten gebrannten Wasser von diesen keineswegs unschädlichen

Körpern durchaus nicht frei ist. *(Ac. de scient. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 276.)*

Die Geruchsreinigung der Branntweine wird nach Broyer und Petit am besten mittels Ozons bewerkstelligt, dessen Wirkung die Substanzen, welche den noch nicht abgelagerten Branntweinen den unangenehmen, sie von alter, hochfeiner Ware unterscheidenden Geruch erteilen, zerstört. Man läfst im Grofsen das zu ozonisierende Sauerstoffgas langsam durch einen Apparat gehen, worin es der Wirkung kräftiger, elektrischer Ströme und Entladungen ausgesetzt ist, die von einer Aluminiumspirale zur anderen gehen. Dieses Gas passiert noch zwei andere gleiche Apparate und gelangt dann, stark mit Ozon beladen, in den zu behandelnden Branntwein, von dem es jedoch nur ein Zehntel seines eigenen Volumens zu desodorisieren vermag. Von seinem Ozongehalt bei dieser Behandlung wieder befreit, wird der Sauerstoff nach seinem Durchgang durch den Branntwein stets aufs neue der Ozonisierung unterworfen, so dafs sich das ganze Verfahren nicht allzu teuer gestaltet. *(Journ. de Pharm. et de Chim., 1888, T. XVII, p. 383.)* *Dr. G. V.*

C. Bücherschau.

Handbuch der praktischen Pharmacie von Beckurts und Hirsch. Verlag von Enke, Stuttgart. 1888.

Nach Abschlufs des in flottem Lieferungstempo erschienenen ersten Bandes des obigen Werkes war eine Art von Winterpause in dessen Fortschreiten eingetreten, welche nun mit dem Erscheinen der heute vorliegenden, den zweiten und letzten Band eröffnenden achten Lieferung ihr Ende erreicht hat, so dafs, wenn man aus der Förderung des ersten Teiles auf diejenige des zweiten schliefsen darf, die Vollendung des Ganzen noch in diesem Jahre in sichere Aussicht steht. Man darf hierüber um so zufriedener sein, als der Besitz eines solchen Werkes neueren Datums in unserer, auch in wissenschaftlicher Beziehung etwas schnelllebigen Zeit nachgerade für jeden Apotheker zum Bedürfnis wird.

Da die neueste Lieferung des alphabetisch geordneten Buches mit „Faba Calabarica“ beginnt, so behandelt ihr Inhalt, abgesehen von den Eisenpräparaten, in der ganz überwiegenden Hauptsache Vegetabilien, nämlich die Gruppen Flores, Folia und Herbae. Bei der grofsen Beschränkung, welche sich die neueste deutsche Pharmakopöe betreffs Auswahl und Aufnahme von Vegetabilien besonders der eben bezeichneten Art auferlegt hat, ist es selbstverständlich, dafs das Handbuch gerade in dieser Richtung noch weiter über deren Rahmen hinausgreift, als dies schon bei anderen Dingen geschehen ist, und eine reiche Auslese in fremden Pharmakopöen vorgenommen hat. Dessen ungeachtet bieten diese Abschnitte rein beschreibenden Inhaltes wenig Veranlassung zu besonderen Bemerkungen seitens des Verfassers, wie seitens des Referenten.

Bei der Behandlung der Eisenpräparate tritt das aufserordentliche Geschick der Verfasser, mit wenig Worten viel zu sagen, wieder in das hellste Licht. Eine Musterleistung dieser Art ist der Abschnitt über

Ferrum oxydatum saccharatum solubile, welcher, obschon wenig mehr als zwei Seiten umfassend, geradezu alles Wesentliche bringt, was bislang über diesen Gegenstand bekannt geworden ist an positiver Erkenntnis der Dinge, dabei weder die neuesten Arbeiten von Schmidt, noch die Veröffentlichungen der Pharmakopöekommission des Deutschen Apotheker-Vereins, noch die interessanten Mitteilungen Dieterich's über die „indifferenten" Eisenverbindungen im allgemeinen übersehend. Bei solch gediegenen Leistungen kann das Vergnügen, welches jeder Fachmann an dem Werke haben mufs, mit jeder neuen Lieferung sich nur steigern.

Vulpius.

Hager's Untersuchungen. Zweite Auflage. Herausgegeben von Dr. H. Hager und Dr. E. Holdermann. Leipzig, Ernst Günther's Verlag, 1888.

Dieses Handbuch der Untersuchung, Prüfung und Wertbestimmung aller Handelswaren, Natur- und Kunsterzeugnisse, Gifte, Lebensmittel, Geheimmittel etc. gehört unstreitig zu denjenigen Werken, welche für den Besitzer erst dann einen grofsen Wert haben, wenn sie abgeschlossen vorliegen. Deshalb wird auch das endliche Erscheinen der Schlufsdoppellieferung von allen Beteiligten mit doppelter Freude begrüfst worden sein. War auch s. Z. der den ersten Band abschliefsenden neunten Lieferung schon eine Inhaltsübersicht für jenen Teil beigegeben worden, so ermöglicht doch erst das jetzt vorhandene, das ganze Werk umfassende alphabetische Sachregister eine bequeme und rasche Benützung des Buches. Über Plan, Art und Inhalt des letzteren ist schon gelegentlich der Besprechung früherer Lieferungen (siehe Archiv 1885, p. 37, 480, 718, ferner 1886, p. 140, 684) alles Wesentliche gesagt werden. Es läfst sich daher heute nur noch hinzufügen, dafs auch in den letzten Abschnitten des Werkes sein Neubearbeiter unentwegt bestrebt geblieben ist, durch umfassende Berücksichtigung des Inhalts der periodischen einschlägigen Fachliteratur seine Leistung auf der Höhe des Tages zu halten. So kommt es denn, dafs über die stattliche Zahl von beiläufig 3500 Einzelgegenständen, welche das Inhaltsverzeichnis nennt, eine Auskunftserteilung betreffs ihrer Untersuchung vorhanden ist, welche wenig zu wünschen übrig läfst und den Anleitungsuchenden in den Stand setzt, nicht nur nach den gemachten Angaben zu arbeiten und aus den gewonnenen Ergebnissen die richtigen Schlüsse zu ziehen, sondern auch in selbständiger Weise, einen Überblick über den betreffenden Artikel benützend, prüfend und forschend vorzugehen. Gerade hierauf ist aber besonderer Wert zu legen, denn die Art und Zahl der Verfälschungen und sonstigen Wertverringerungen einer beliebigen Ware kann ja zu keiner Zeit als völlig abgeschlossen und nach jeder Seite hin bekannt angesehen werden. Darum würde ein Buch, wie das in zwei stattlichen Bänden vorliegende, seinen Zweck nur halb erfüllen, wenn nicht durch die Behandlungsweise seines Stoffes auch die Art und Richtung gelehrt würde, in der neu auftauchende Aufgaben auf seinem Gebiete ergriffen, bearbeitet und gelöst werden können. So aber wird man nicht nur über das schon Bekannte, sondern auch über Neues durch Vergleich mit dem über Verwandtes Gesagten in diesen „Untersuchungen" wohl stets den richtigen Fingerzeig finden. *Vulpius.*

Grundzüge der anorganischen und organischen Chemie als Leitfaden und zu Repetitionen für Mediziner, Pharmaceuten und Chemiker etc. von Dr. Hugo Amsel, Chemiker an der Kaiserl. Versuchsstation für Elsafs-Lothringen. Berlin 1888. R. Friedländer u. Sohn.

Das Werk ist ein ungemein knapp gefafstes Repetitorium, in welchem die einzelnen Thatsachen ohne verbindenden Text in möglichster Kürze vorgeführt werden, fast wie die Daten in Geschichtstabellen. Bei der Auswahl der Angaben hat der Verfasser, wenn man die in erster Linie aufgeführten Mediziner als die eigentlichen Adressaten betrachtet, im allgemeinen ganz zweckmäfsig gehandelt, wenn gleich einige Kapitel denn doch allzu stiefmütterlich abgethan sind; so wird z. B. als einziger Repräsentant der Glykoside das ziemlich gleichgiltige Äsculin vorgeführt, während vom Amygdalin und den vielen anderen medizinisch und pharmaceutisch interessanten Glykosiden nichts verlautet.

Im ganzen genommen ist das Buch ganz gut geeignet, um im Fluge die wichtigsten chemischen Thatsachen zu rekapitulieren, zumal für Mediziner, wohingegen es für Pharmaceuten und Chemiker doch wohl nicht umfassend genug erscheinen dürfte.

Geseke. *Dr. Carl Jehn.*

Faktoren-Tabellen zur Ausführung chemischer Rechnungen mittels der von L. Meyer und K. Seubert gegebenen Atomgewichte berechnet von Joaquim doz Santos e Silva, Leiter der praktischen Uebungen im chemischen Laboratorium der Universität Coimbra in Portugal. Braunschweig. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg u. Sohn. 1887.

Sehr reichhaltige Tabellen, die besonders in solchen chemischen Laboratorien, wo häufiger Analysen von Mineralwässern oder anderen, viele chemische Körper enthaltenden Materien ausgeführt werden, bald das Bürgerrecht erlangen werden. Verfasser hat seinen Rechnungen die genauen Atomgewichte nach Lothar Meyer und K. Seubert zu Grunde gelegt und dadurch eine ungleich gröfsere Genauigkeit erreicht, als sie in ähnlichen bis jetzt existierenden Tabellen vorhanden ist.

Das Format des ca. 100 Seiten starken Büchelchens ist so handlich, wie es bei derartigen Werken erwartet werden darf.

Geseke. *Dr. Carl Jehn.*

Chemisch-technisches Repertorium. Übersichtlich geordnete Mitteilungen der neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. Herausgegeben von Dr. Emil Jacobsen. 1887. Erstes Halbjahr, erste Hälfte. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. Berlin, 1888. R. Gärtner's Verlagsbuchhandlung.

Dieses neueste Heft des bekannten, aufserordentlich fleifsig zusammengestellten chemisch-technischen Repertoriums enthält: Baumaterialien, Cemente und künstliche Steine; Farbstoffe, Färben und Zeugdruck; Kohlenteerderivate; Fette, Öle, Beleuchtungs- und Heizungsmaterialien; Gegorene Getränke; Gerben, Leder- und Leimbereitung; Gewebe; Glas und Thon; Holz und Horn; Kautschuk; Kitte und Klebematerialien; Lacke und Firnisse; Metalle.

Grundrifs der praktischen Arzneimittellehre von Dr. Hugo Schulz, Professor und Direktor des Pharmakologischen Instituts der Universität Greifswald. 205 Seiten grofs Oktav. Stuttgart, Verlag von Ferd. Enke, 1888.

Das vorliegende Werk ist für medizinische Kreise bestimmt, insbesondere für Studierende und praktische Ärzte; es dürfte sich aber auch Apothekern, die sich mit den Grundzügen der Arzneimittellehre bekannt machen wollen, sehr nützlich erweisen.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstrasse 32.

1888. Juni. 2

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XV. Jahrgang, Bd. 226, Hft. 12. (3. Reihe, Bd. 26, Hft. 12.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin.

Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

Inhalt:

A. Originalmitteilungen.

Seite

F. A. Flückiger, Englische Beiträge zur Geschichte der Pharmacie und Botanik . . . 521

Dr. H. Kunz, Beiträge zur Kenntnis der chemischen Bestandteile von Acorus Calamus 529

Dr. Georg Kafsner, Über die Spaltungsprodukte des Panicols 536

E. Bohlig, Über Prüfung von kohlensaurem Kali 541

F. A. Flückiger, Zur Kenntnis des Lithiumcarbonats 543

Dr. C. Dünnenberger, Bakteriologisch-chemische Untersuchung über die beim Aufgehen des Brotteiges wirkenden Ursachen 544

B. Monatsbericht.

Seite

A. Schumann, Die Einwirkung von Titanchlorid auf Phenol 554

Georg Wagner, Über die Oxydation der Obfine und der Alkohole 554

R. Otto, Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf ameisensaures Natrium 555

Th. Weyl, Zur Kenntnis der Seide 555

Ad. Claus und Al. Meixner, Über Narceïn 555

Dr. Lassar, Über Jodphenolsulfonsäuren 556

Br. Franke, Untersuchungen über Schlagwetter 557

Th. Curtius und F. Henkel, Über die Gewinnung von tetrathionsauren Salzen . . . 558

Ernst Brücke, Über das Verhalten des Congorotes gegen einige Säuren und Salze . . . 559

J. Latschenberger, Über die Bildung des Gallenfarbstoffes 559

G. Neumann, Über Doppelsalze von Sesquichloriden mit anderen Metallchloriden . . . 559

Doppelsalze des Chromchlorids 559

B. v. d. Marck, Die Darstellung des Pikrotoxins aus den Früchten der Anamista Coccula 559

Ausgegeben den 30. Juni.

Seite
Morin, Die bei der Alkoholgärung entstehenden Basen 560
Massol, Eine Fälschung der Essigsäure 560
Kopp, Ebullioskop 561
de Wèvre, Das örtliche Vorkommen des Atropins in der Belladonnapflanze 561
Blondel, Der Strophanthussamen des Handels 561
Blondel, Fälschung von Strophanthussamen 562
Wühr und Bardet, Über Strophanthin 562
Catillon, Gehaltsbestimmungen von Strophanthussamen 562
Campani und Grimaldi, Vanillin in Lupinen 563
Cazeneuve u. Hugounenq, Zum Nachweise von Phloroglucin 563
Fink, Die relative Verwandtschaft der Metalle der Magnesiumgruppe 563
Loviton, Die Trennung von Antimon und Zinn 564
Ein Doppelcarbonat von Silber und Kalium 564

Seite
Guyot, Verunreinigung von Lithiumsalicylat 564
Barbier und Vignon, Eine neue Bildungsweise der Safranine 565
Vivier, Zur Bestimmung von Nitriten 565
Brignone, Die Bestimmung der Chloride im Harn 565
Martin, Die Stickoxydul-Anästhesierung 566
Gaglio, Stickoxydul bei Strychninvergiftungen 566
Gaglio, Über die Strychninwirkung 566
Vittorio u. Elvidio, Helleboreïn als lokales Anästheticum 566
Galtier, Die Fortexistenz des Wutgiftes in Kadavern 566
Martin, Die Schädlichkeit der Nickelgefäfse 567
Thomas, Lager von Calciumphosphat 567
Gréhant, Kohlenoxydvergiftung 567
Maximowitch, Die antiseptische Wirkung des α-Naphtols 567

C. Bücherschau.

Seite
Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik etc. von Dr. W. J. Behrens 568

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3300 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Das Gesamt-Verzeichnis
des
Inhalts der Archivjahrgänge
1858–1873
wird den Vereinsmitgliedern gebunden und franco gegen Einsendung des Selbstkostenpreises von ℳ 3.— (und 5 ₰ Bestellgeld bei Posteinzahlung) auf Verlangen zugeschickt von dem **Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstr. 3/4.**

ARCHIV DER PHARMACIE.

26. Band, 12. Heft.

A. Originalmitteilungen.

Englische Beiträge zur Geschichte der Pharmacie und Botanik.

Bericht von F. A. Flückiger.

In Oxford ist die Veröffentlichung von bisher gar nicht oder nur mangelhaft gedruckten Handschriften im Gange, welche der berühmten Bodleian und anderen Bibliotheken der ehrwürdigen Universitätsstadt angehören. Die vierte Reihe dieser „Anecdota Oxoniensia" ist mittelalterlichen und neueren Schriften gewidmet. Unter den ersteren finden sich zwei, welche für die Pharmacie beachtenswert sind, beide herausgegeben und durch sehr zahlreiche Berichtigungen und Anmerkungen erläutert von J. L. G. Mowat. Es sei gestattet, hierauf in Kürze aufmerksam zu machen, da die fraglichen Glossarien eine willkommene Ergänzung des im Archiv der Pharmacie Bd. 225 (1887) 684 besprochenen „Circa instans" darstellen.

I.

Das erstere der vorliegenden Wörterbücher führt den Titel: „Sinonoma Bartholomei"[1]). Der Verfasser ist der im letzten Jahrzehnt des XIV. Jahrhunderts im Kloster St. Bartholomaeus in London lebende, seiner ärztlichen Geschicklichkeit halber hochgefeierte Johann Marfelde. Er darf also nicht etwa mit dem Bartholomaeus Anglicus des XIII. Jahrhunderts verwechselt werden, welcher von E. Meyer[2]) kurz erwähnt wird. In des letzteren Geschichte der Botanik[3]) sind ebenfalls die meisten Schriftsteller besprochen, aus

[1]) a glossary from a fourteenth-century Manuscript in the library of the Pembroke College, Oxford. — Oxford, Clarendon Press. 1882. 46 S. 4⁰.

[2]) Geschichte der Botanik IV (1857) 84.

[3]) Zum Teil auch in meiner Pharmakognosie, 2. Aufl. 983 u. folg.

welchen Marfelde zum guten Teil geschöpft hat, z. B. Isidor, Constantinus, Avicenna, Galen, Arnaldus de Villanova, Rhazes, Macer Floridus, sowie auch Platearius. Der arabische Einflufs verrät sich sofort durch eine Reihe von Stichwörtern mit der Anfangssilbe Al; als Mediziner hat der Verfasser übrigens nicht nur Heilpflanzen, sondern auch einige Arzneimischungen und sogar anatomische Dinge (Omentum) aufgeführt, auch die Namen verschiedener Krankheiten, z. B. Spasmus, Ragadia, Pneumatosis erläutert; Radius, Spatomele repräsentieren im Verzeichnisse auch noch chirurgische Instrumente. Der Herausgeber hat in den Anmerkungen entsprechende Synonyme beigefügt, in der Regel ohne sich auf botanische Deutungen einzulassen; doch sind diese in den meisten Fällen unschwer zu finden

Marfelde fafst sich in betreff der Heilpflanzen sehr kurz, indem er dem Stichworte ganz einfach einen erläuternden Ausdruck der lateinischen, französischen oder englischen Sprache folgen läfst. Die Zahl der in solcher Art aufgezählten Pflanzen wird nicht viel weniger als eintausend betragen; es genüge, einige wenige herauszuheben, welche mir bei einer raschen Durchmusterung besonders auffielen. Dem Accorus wird eine rote Wurzel und gelbe Blume zugeschrieben, also Iris Pseud-Acorus. Unter den fünf Sorten Alaun erscheint Alumen rotundum als Synonym von Alumen zuccarinum[1]). Von Aloë caballina bemerkt der Verfasser: non utimur ad laxandum; Alkohol erklärt er ganz richtig[2]) als Pulvis ad oculos. Der wunderliche, mir nicht verständliche Ausdruck Stanmarche, beinahe an Danmarke[3]) erinnernd, kommt bei Alexandria und bei Petroselinum macedonicum vor. Wie willkürlich es übrigens in der mittelalterlichen Benennung der Pflanzen zuging, mag der Artikel Armoniacum bezeugen, welches als Marubium gedeutet wird, während dieses Kraut doch sonst allgemein Prasium hiefs[4]). Antimonium „vena terrae similis plumbo“ verrät freilich keine grofse Bekanntschaft mit den Eigenschaften der beiden Elemente, davon abgesehen, dafs unter Antimon wohl das Sulfid

---

[1]) Eine Vorschrift zu diesem besonders in der Augenheilkunde gebrauchten Präparate gibt noch Pharmacopoea Wirtenbergica 1750: Alaun 16, Bleiweifs 2, Zinkvitriol 1, Canarienzucker 4 Teile. Daraus werden mit Hülfe von Eiweifs und Essig Kegel geformt.

[2]) Flückiger, Pharm. Chemie 2. Aufl. I. 552, II. 56.

[3]) Flückiger, Pharmakognosie 434.

[4]) Ebenda 702.

gemeint ist. — Bengi, für Hyoscyamus albus, stammt aus der persischen Sprache. — Verbascum, welches im Mittelalter mit wunderbaren Bezeichnungen[1]) aufgeführt wurde, heifst in den „Sinonoma Bartholomei" auch, weniger poëtisch, cauda equina. Bei Malabatrum ist der Herausgeber unvorsichtiger Weise von seiner Enthaltsamkeit in botanischen Dingen abgegangen; er erläutert diese so wohl bekannte Droge als „possibly Areca nut". Kein Zweifel, dafs Zimtblätter gemeint sind[2]).

Statt Opium miconis liest Mowat mit Recht *μήκωνος* (meconis); bei Opium tranense fand er in der Handschrift (von späterer Hand?) angemerkt: „quod apud Tranensem civitatem Apuliae fit". Mir ist nicht bekannt, ob bei Trani, am Adriatischen Meere, jemals Opium gewonnen worden ist. — An Tralles, unweit Smyrna, denken zu wollen, ist doch wohl zu kühn? Man müfste einen Abschreiber beschuldigen, die Stadt nach Unteritalien verlegt zu haben.

II.

Das zweite von Mowat bearbeitete Wörterbuch ist wesentlich einem Manuskript der Bodley'schen Bibliothek entnommen und vom Herausgeber betitelt: Alphita, a medico-botanical glossary[3]). Die Handschrift, wie es scheint um das Jahr 1465, ohne Zweifel auf Grund älterer Werke verfafst, geht in alphabetischer Folge nur bis in die Mitte des Buchstabens S und ist vom Herausgeber mit Hilfe eines im British Museum liegenden Manuskripts (Sloane 284), welches älter und weniger reichhaltig ist, ziemlich willkürlich ergänzt worden. Durch Nachlässigkeit oder Unkenntnis der Abschreiber sind die Namen in beiden Handschriften vielfach entstellt; Mowat hat sich angelegen sein lassen, Verbesserungen aus einschlagenden Werken, z. B. aus der Clavis Sanationis von Simon Januensis[4]) und der Pandectae Medicinae des Matthaeus Silvaticus[4]) herbeizuziehen. Ebenso gibt er in den Anmerkungen eine Fülle von erläuternden Citaten, geht aber nicht eigentlich auf botanische Erläuterungen ein. Den Schlufs bilden auf 33 Seiten die Glossen aus Mesue[5]), welche unter dem Namen des Petrus de Abano oder Petrus Paduanensis bekannt sind.

---

[1]) Flückiger, Pharmakognosie 748.

[2]) Ebenda 564; vergl. auch unten, S. 526.

[3]) Oxford, Clarendon Press. 1887, 243 S. 4⁰.

[4]) Flückiger, Pharmakognosie 1008, 1019.

[5]) Ebenda 1009.

Der Name Alphita wurde von Mowat eigenmächtig gewählt im Hinblick auf das mit diesem Schlagworte bezeichnete Buch der Medizinschule von Salerno, das ebenfalls, spätestens, dem XV. Jahrhundert angehört[1]). Nach der Meinung des Herausgebers stimmt das hier von ihm herausgegebene Werk „substantially" mit der Salernitaner Alphita überein.

Diese Oxforder Alphita, in Verbindung mit den Sinonoma Bartholomei und dem Circa instans von Camus[2]) bieten einen höchst ausgibigen Wortschatz der mittelalterlichen Pflanzenkunde (sit venia verbo!) dar. Ein zukünftiger Geschichtsschreiber der Pharmacie wird sich darin genauer umsehen müssen; für unseren Zweck mögen einige wenige Artikel aus der „Alphita Oxoniensis" herausgegriffen werden, denn nicht immer sind die Gänge und Irrgänge jener barbarischen Botanik erbaulich. So betont Mowat, wohl mit Recht, dafs manche Glossen nichts weiter sind als sinnlose Verstümmelungen oder Verdrehungen; an solchen „Voces nihili" wird ja selbst der gröfste Scharfsinn der Philologen scheitern müssen[3]). Sonst aber wird es nunmehr möglich sein, die meisten mittelalterlichen Benennungen von Pflanzen und Drogen des Mittelalters an der Hand der eben genannten neuen litterarischen Hilfsmittel befriedigend zu deuten.

Bei der ersten Glosse, Absinthium, gibt das Manuskript die Übersetzung Wermode, welche der Herausgeber als Ware-moth, Schutz gegen Motten, erläutern möchte, wie ja schon Macer[4]) zu Absinthium geäufsert habe: „A tineis tutam reddit, qua conditur, arcam." — Diese Strophe finde ich allerdings in den betreffenden, dem Absinthium gewidmeten Hexametern[5]), aber in den einfältigen Versen des ellenlangen, sogenannten Gedichtes werden der Pflanze so viele Wunderwirkungen zugeschrieben, dafs es wenig statthaft erscheint, darauf im Ernste Gewicht zu legen; es ist doch wohl einfacher, sich an den üblicheren englischen Namen Worm wood zu halten, obwohl eine Beziehung von Worm (deutsch Werm-ut) zu Wurm bei den deutschen Philologen nicht anerkannt wird[6]).

---

1) Flückiger, Pharmakognosie 986, 1017.

2) Arch. d. Pharm. 225 (1887) 684.

3) Unsinnige Namen der Gegenwart, wie etwa Pilocarpin, Physostigmin, Inflatin, wetteifern ebenbürtig mit den „Voces nihili" der Vorzeit!

4) Flückiger l. c. 1007.

5) Ausgabe von Choulant, Lipsiae 1832, p. 32, Z. 95.

6) Kluge, Etymolog. Wörterb. d. deutsch. Sprache, Strafsburg 1883, 371.

Von Ammoniacum werden 2 Sorten, eine weifse und eine purpurne von Rosenfarbe angegeben; zur Erläuterung ist es nicht eben dienlich, dafs bei Stacten erwähnt wird, einige verständen darunter Ammoniacum, andere Myrrhe. — Bei Antimon wird die von Platearius herrührende Vergleichung mit Zinn (hier scampno, statt stanno) herbeigezogen, während die Sinonoma Bartholomei (oben, Seite 521) bei dieser Gelegenheit Blei nennen. — Archangelica vel barba anglia, englisch dednettle, wird als Marrubium album erklärt, und unter Tragoriganus findet man ebenfalls wieder Marubium als Synonym, — gewifs ein sprechendes Beispiel der Verwirrung, welches zur Vorsicht mahnt.

Bei Barbastus, Flosmos, Molena trifft man übereinstimmend mit andern ähnlichen Glossarien die ganze Reihe der Bezeichnungen des Verbascum[1]). — Die Erklärung von Bernix (Sandarak), aus Platearius herübergenommen, würde zu eingehenden philologischen und kunstgeschichtlichen Erörterungen Anlafs bieten[2]), welche zu weit führen dürften, da hierbei auch der Bernstein mit in Betracht gezogen werden müfste.

Der Artikel Camamila zeigt, wie sehr man bei der Benutzung der Alphita auf der Hut sein mufs. Er lautet: „Camamilla, althemesis idem ut in Alexandrino athemis et est quasi medium inter feniculum et amaruscam, similis est colotidie fetide i marusce, sed camamilla redolet, altra fetet.“ Althemesis und athemis bedeuten ohne Zweifel Anthemis. Wurde das vorliegende Manuskript in Italien verfafst, so darf man unter Athemis wohl unsere heutige Matricaria Chamomilla verstehen. Lebte dagegen der Verfasser oder Abschreiber in Frankreich oder England, so mag unter Camamilla Anthemis nobilis verstanden sein. Ob der „Alexandriner“ etwa Alexander Trallianus[3]) ist, erscheint zweifelhaft, da sich in der vortrefflichen Ausgabe seiner Schriften von Puschmann nur Chamaimaelon, aber nicht Anthemis findet. Colotidie fetida ist als Anthemis Cotula L (A. foetida Lamarck, Maruta Cotula D C), das Synonym marusce als Maruta zu deuten. Das Stichwort marusce selbst kommt in Alphita nicht vor.

Das als Caniculata hier eingeführte Bilsenkraut ist von der ganzen Anzahl der damals gebräuchlichen Synonyme begleitet: Iusquiamus, Cassilago, Simphonita, Dens cabellinus. Neben den lateinischen

[1]) Flückiger, Pharmakognosie 748.

[2]) Ebenda 96.

[3]) Ebenda 985.

Namen auch das französische canele oder sinphonie, englisch henbane[1]) und hennedwole. Dwole, dwale, wie auch Atropa heifst, entspricht nach dem Herausgeber dem deutschen toll.

Aus Platearius hat der Abschreiber oder Compilator getreulich die Angabe beibehalten, „Cassa lingnea" (Cassia lignea) sei die Rinde „cuiusdam fructus nascentis juxta confinia Babilonis". Für fructus ist natürlich fruticis zu lesen, und die Hinweisung auf Babylon besagt eben nur die damals dem Abendlande nicht genauer bekannte Herkunft des Zimts aus Ostasien.

So gut wie das Bilsenkraut ist auch Conium mit einer Reihe von lateinischen, französischen und englischen Benennungen ausgestattet, welche wohl für häufigen Gebrauch des Schierlings sprechen. Ob mit dem letzteren Worte nicht das französische Chanelire zusammenhängt?

Die Stichwörter Ataraxacon, Dens leonis und Rostrum porcinum decken die ansehnliche Anzahl der Bezeichnungen für Leontodon Taraxacum, beginnend mit dem arabischen, wahrscheinlicher nur arabisierten Taraxacon.

Helleborus heifsen sowohl unser heutiger Helleborus als auch Veratrum; das letztere soll aber ausdrücklich verstanden sein, wenn nur Helleborus steht; man sieht, welchen Zufälligkeiten der Patient ausgesetzt sein mufste!

Elena campana und Enula ortolana werden aneinandergehalten; unter Ellenium steht die unzweideutige Schilderung des Inula Helenium, welche aus Simon Januensis[2]) hergeholt ist. Radix adorabilis berichtigt Mowat in odorabilis; das Manuskript will unter ortolana eine gröfsere Form der Pflanze verstanden wissen. Da ja auch die „Enula campana" in Campania immerhin nicht wild wachsend vorkam, so ist nicht wohl einzusehen, wie sich die Gartenform („ortolana") auszeichnen konnte.

Folium, Malabatrum, Malabastrum bedeutet wie Seite 523 oben schon hervorgehoben, das Blatt des Cinnamomum Cassia. In den „Sinonoma Bartholomei" wird jedoch merkwürdigerweise gesagt und in Alphita wiederholt: „Folium quando simpliciter ponitur in receptis, folia sunt gariofili". Ein solcher Ersatz der Zimtblätter durch Nelkenblätter entsprach dem Grundsatze des „Quid pro quo", welchen die europäische

---

[1]) Flückiger and Hanbury, Pharmacographia, London 1879, 464.
[2]) Flückiger, Pharmakognosie 1019.

mittelalterliche Medizin aus Galen und der arabischen Heilkunst aufgenommen hatte. In diesem Falle mag freilich zugegeben werden, dafs sich beide genannte Blätter[1]) merkwürdigerweise in chemischer Hinsicht wohl vertreten können. Nach dem Verzeichnisse „Quid pro quo", welches dem Dispensatorium von Valerius Cordus (1546) angehängt ist, sind übrigens als Succedanea von Malabatrum zulässig Zimt (Casia) und Nardus indica[2]).

Wen es interessiren mag, den Umformungen des Wortes Glykyrrhize nachzugehen, der möge in Alphita die Wörter Glicoricia und Glicorica aufschlagen.

Zwei Dutzend verschiedene Lapides führen uns den gewohnten mineralischen Bestand des mittelalterlichen Arzneischatzes[3]) vor, dessen Deutung heute nur von sehr untergeordnetem Werte sein kann. Die Meinung, dafs sich die Belemniten, Lapis lyncis, aus dem Urine des Luchses bildeten, ist nicht ein Verdienst der Alphita, sondern stammt aus Plinius[4]).

In Minium wird als französisches und englisches Synonym Vermeloun gegeben, welches später vollständig am Zinnober haften geblieben ist[5]).

Der Artikel Penidiorum[6]) nennt die Heilwirkung dieses Präparates, aber kein erläuterndes Synonym. Der Herausgeber erklärt Penidium durch das mir wenigstens keineswegs geläufige Wort πήνη, das Gewebe, abgeleitet von πηνίζομαι, weben. Wahrscheinlicher ist doch wohl, wie ich schon[7]) in den „Documenten zur Geschichte der Pharmacie" angenommen habe, ein orientalischer Ursprung des Ausdruckes Penidium, welche Ansicht auch Heyd in dem vortrefflichen Artikel über Zucker[8]) teilt.

Spodium hiefs die Asche der Bambuhalme; allerdings wurde jene

---

[1]) Flückiger, Pharm. Chemie II. 423, auch Pharmakognosie 560, 567.

[2]) Flückiger, Pharmakognosie 433.

[3]) Vergl. die „Frankfurter Liste", Archiv der Pharm. 201 (1872) 442.

[4]) Nat. Hist. VIII. 57,2 und XXXVII. 11,4; Littré's Ausgabe I. 341 und II. 542.

[5]) Flückiger, Pharm. Chemie I. 481, 559.

[6]) Ebenda II. 258.

[7]) Arch. d. Pharm. 207 (1875) No. 18, p. 32 des Abdruckes.

[8]) Levantehandel im Mittelalter II. (Stuttgart 1879) p. 668.

Bezeichnung auch auf andere Dinge übertragen, aber freilich spricht sich Alphita mit Recht dagegen aus, dafs Spodium „radicem cujusdem canne“ bedeute. Ich habe anderswo versucht, einiges zur Beleuchtung der merkwürdigen Geschichte des Spodium beizubringen[1]).

Die vorstehenden Auszüge aus der „Alphita Oxoniensis“ genügen an dieser Stelle, um zu zeigen, dafs darin ein wertvoller Beitrag zur Geschichte der mittelalterlichen Botanik erblickt werden mufs. Dieses Wörterbuch enthält aufserdem noch mancherlei für die Geschichte der Pharmacie und Medizin brauchbare Notizen, was allerdings in vorliegender Besprechung nur gelegentlich betont worden ist. Es wäre genauer zu prüfen, in welchem Verhältnisse diese Oxforder Handschrift zu der von Renzi herausgegebenen Alphita[2]) steht. Gewifs kommt der Oxforder Alphita kein grofses eigenes Verdienst zu, aber der Herausgeber hat sie sehr wertvoll gemacht durch die Herbeiziehung zahlreicher Parallelstellen und Nachweise. Hierin hat er allen denen, welche sich veranlafst finden, die Alphita und was damit zusammenhängt, zu benutzen, einen sehr grofsen Dienst geleistet. Der Wert solcher mittelalterlicher Wörterbücher ist an sich oft recht anfechtbar; die Urteilsfähigkeit und Sachkenntnis des Bearbeiters der Alphita wird z. B. in ein sehr übles Licht gerückt, wenn er (S. 175) sich vernehmen läfst: „Scincus piscis est similis lacerte aquatice qui iuxta Pessolanum[3]) invenitur.“ Treffender, wenn auch ziemlich kühn, hatte ja schon Dioscorides[4]) jene kleine Eidechse ein Erdkrokodil, *κροκόδειλος χερσαῖος*, genannt. Aber in Verbindung mit den „Sinonoma Bartholomei“ und dem „Circa instans“ von Camus gewährt die „Alphita Oxoniensis“ einen so vollständigen Wortschatz der mittelalterlichen Pflanzenkunde, dafs wir uns nunmehr in bequemster Weise darin zurechtfinden können. Was in diesen Leistungen geboten ist, übertrifft bei weitem alles, was bisher in dieser Richtung vorlag. Mowat hat es, sehr zweckmäfsiger Weise, unterlassen, genauer auf das naturwissenschaftliche Gebiet ein-

---

[1]) Zeitschrift des Österreich. Apoth.-Vereins, 1887, p. 221.

[2]) Flückiger, Pharmakognosie 986.

[3]) Montpellier. Sollte die Handschrift in dieser gelehrten Stadt verfafst worden sein? Es ist auffallend, dafs sie immer nach den lateinischen Ausdrücken zuerst die französischen, zuletzt die englischen gibt.

[4]) Kühn's Ausgabe, I. (Leipzig 1829) 194 und II. 444.

zugehen und ist vielleicht auch nicht allen philologischen Anforderungen völlig gerecht geworden[1]). Aber um die Sache selbst hat er sich in hohem Grade verdient gemacht; es wird schwer sein, ihn zu überbieten.

Aus dem pharmaceutischen Institut der Akademie Lausanne.

Beiträge zur Kenntnis der chemischen Bestandteile von Acorus Calamus.

Von Prof. agrégé Dr. H. Kunz.

Acorus Calamus, obgleich in Deutschland schon seit dem XVI. Jahrhundert in medizinischem Gebrauch, gehörte bis vor kurzem noch zu den in pharmakologisch-chemischer Richtung sehr wenig untersuchten Drogen.

Von dem in den Lehrbüchern bisher als hauptsächlichste Bestandteile angeführten ätherischen Öle und Bitterstoffe wufste man nicht viel mehr als ihre Namen. Von letzterem nahm man an, dafs derselbe ein stickstoffhaltiges Glukosid sei. Durch die Untersuchungen von Thoms[2]) ist jedoch dargethan, dafs in dem Bitterstoffe des Kalmus, dem Acorin, ein stickstofffreies Glukosid von der wahrscheinlichen[3]) Zusammensetzung $C_{36}H_{60}O_6$ vorliegt. Dasselbe spaltet sich beim Behandeln mit verdünnten Säuren und Alkalien im Wasserstoffstrome, sowie durch Fermente in das Terpen $C_{10}H_{16}$ (ätherisches Kalmusöl) und Zucker nach folgender Gleichung:

$$C_{36}H_{60}O_6 = 3C_{10}H_{16} + C_6H_{12}O_6$$

Neben dem Acorin glaubte Thoms noch ein von ihm anfangs Calamin genanntes Alkaloid gefunden zu haben. In einer späteren Arbeit[4]) bezeichnete er jedoch das Calamin als identisch mit Monomethylamin.

---

[1]) Vergl. darüber die mit E. W. unterzeichnete Besprechung im Litterarischen Centralblatt, Leipzig 1887, p. 678.

[2]) Arch. d. Pharm. 1886, p. 465 u. Pharm. Zeitung 1887, No. 46.

[3]) Hiermit soll durchaus kein Zweifel an der Richtigkeit dieser Formel ausgesprochen werden. Doch sagt Thoms (Pharm. Centralhalle 1887, p. 231) selbst: „Der volle Beweis für die Richtigkeit dieser Formel kann erst erbracht werden, wenn es gelingt, noch anderweitige Spaltungs- und Substitutionsproducte darzustellen“ etc.

[4]) Pharm. Centralhalle 1887, p. 231.

Fast gleichzeitig mit letzterer Mitteilung publizierte Gutzeit[1]) eine Arbeit, in der er die Gegenwart von Methylalkohol in den Destillationswässern des Kalmus nachwies.

Hiernach wären ätherisches Öl, Acorin, Monomethylamin und Methylalkohol als integrierende Bestandteile des Kalmus aufzufassen. Immerhin blieb jedoch noch nachzuweisen, welche von diesen Körpern als in der frischen Droge präformiert, und welche als sekundär entstanden aufzufassen sind.

Aus den Untersuchungen von Thoms[2]) geht zunächst hervor, dafs das ätherische Öl als durch Spaltung des Acorins entstanden angenommen werden mufs. Genannter Autor spricht fernerhin gelegentlich seiner Mitteilung über die Identität von Calamin und Monomethylamin die Ansicht aus, dafs auch der Methylalkohol als durch Spaltung des von ihm isolierten Monomethylamins entstanden gedacht werden müsse.

Diese letztere Arbeit über das Vorkommen von Monomethylamin und die von Thoms versuchte Beweisführung eines genetischen Zusammenhangs zwischen dem gleichzeitigen Auftreten von Monomethylamin und Methylalkohol im Kalmus veranlafsten mich zu den Untersuchungen, deren Resultate ich nachstehend mitteile.

Zur Gewinnung der ursprünglich als Calamin, später als Monomethylamin bezeichneten Base extrahierte Thoms frisches, ungeschältes Kalmusrhizom mit säurehaltigem Wasser. Das Extrakt wurde eingedampft, vom ätherischen Öl befreit und dann, mit Magnesia alkalisiert, der Destillation unterworfen. Das in verdünnter Salzsäure aufgefangene Destillat wurde eingeengt und der Rückstand durch mehrmaliges Aufnehmen in Wasser, Filtrieren der Lösung und Einengen von färbenden Bestandteilen befreit.

„Auf diese Weise wurde ein nur noch schwach gelb gefärbtes Salz erhalten, dessen letzte färbende Bestandteile durch Übergiefsen mit absolutem Alkohol hinweggenommen werden konnten.“ „Durch darauf folgendes Kochen des Rückstandes mit absolutem Alkohol ging der gröfsere Teil desselben in Lösung, während geringe Spuren von Chlorammonium zurückblieben.“ „Nach Verdampfen der filtrierten alkoholischen Lösung hinterblieb ein völlig weifses Salz“, —

[1]) Pharm. Zeitung 1887, p. 225.
[2]) Arch. d. Pharm. l. c.

welches Thoms nach seinen analytischen Resultaten für Monomethylaminhydrochlorat erklärt.

Obgleich nun die von Thoms für den Chlor- und Stickstoffgehalt dieses Salzes gefundenen Werte, sowie jene für den Platingehalt des mit demselben dargestellten Platindoppelsalzes befriedigend mit den für Monomethylamin berechneten übereinstimmen, so lassen einige von genanntem Autor nebenher mitgeteilte Beobachtungen doch auch eine andere Deutung seiner analytischen Daten zu. Nachdem er schon früher beim Erwärmen der gelegentlich der Acorindarstellung erhaltenen alkoholischen Extraktrückstände mit Calciumhydroxyd das Auftreten eines „stark ammoniakalischen, schwach heringsartigen“ Geruchs beobachtet hatte, betont er auch bei Beschreibung seiner oben ausführlich mitgeteilten Methode der Calamingewinnung, bei welcher er zum Alkalisieren Magnesia statt Kalk verwandte, das Auftreten des gleichen Geruchs: „Auch hierbei trat ein ammoniakalischer, heringsartiger Geruch sehr deutlich auf.“

So sehr ich nun diese Angaben durch Kontrollversuche bestätigt gefunden habe, so wenig kann ich mich ohne weiteres der von Thoms aus diesen Beobachtungen gezogenen Schlufsfolgerung anschliefsen: „Der beim Versetzen der Flüssigkeit mit Magnesia auftretende ammoniakalisch-heringsartige Geruch legte die Annahme sehr nahe, dafs der flüchtige Körper mit einer der bereits bekannten Ammoniakbasen, und zwar mit einem der Methylamine identisch ist, welche sich durch einen heringsartigen Geruch auszeichnen.“

Von den hier in Betracht kommenden Basen — dem Mono-, Di- und Trimethylamin — zeichnet sich bekanntlich zunächst das Trimethylamin durch den charakteristischen Heringsgeruch aus, während beim Mono- und Dimethylamin der Ammoniakgeruch vorherrschend ist.

Aus dem Auftreten des Heringsgeruchs mufste demnach zunächst auf die Gegenwart von Trimethylamin geschlossen werden, ohne dadurch jedoch die Möglichkeit gleichzeitiger Anwesenheit von Ammoniak, Mono- oder Dimethylamin auszuschliefsen.

Da nun in weitaus den meisten Fällen, wo frühere Forscher Trimethylamin als Bestandteil von Pflanzenstoffen aufgefunden haben, neuere Untersuchungen Cholin als Muttersubstanz desselben haben erkennen lassen, so durfte auch im vorliegenden Falle aus dem Auftreten von Trimethylamin auf die Gegenwart von Cholin im Kalmus geschlossen werden.

Zum Nachweis desselben dienten die mit verdünntem Alkohol bereiteten und im Vakuum zur Extraktdicke eingedampften Auszüge. — Die Verwendung von verdünnter Säure zur Extraktion der Wurzel wurde absichtlich vermieden, da bekanntlich das Cholin in den Pflanzen nicht nur fertig gebildet als solches, sondern auch an Glycerinphosphorsäure gebunden, in Form von Lecithinen auftritt, welche beim Behandeln mit verdünnten Säuren leicht unter Bildung von Cholin zerfallen.

Das Extrakt wurde in Wasser aufgenommen, von ungelöst gebliebenem Harz abfiltriert und mit basischem Bleiacetat gefällt. Durch vorsichtigen Zusatz von Natriumcarbonat wurde die Lösung neutral gehalten. Das goldgelb gefärbte Filtrat vom Bleiniederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff von gelöstem Blei befreit und der Schwefelwasserstoff durch einen kräftigen Luftstrom entfernt.

In der nochmals filtrierten Flüssigkeit erzeugte Kaliumquecksilberjodid den bekannten, citronengelben Niederschlag von Cholinmercurijodid. Derselbe wurde, durch Filtrieren und Abpressen von der Flüssigkeit getrennt, mit feuchtem Silberoxyd zersetzt. Auch hierbei trat der Trimethylamingeruch deutlich auf. Das stark alkalisch reagierende Filtrat vom Silber-Quecksilberjodidniederschlag nebst Waschwasser wurde mit Salzsäure neutralisiert und aus der Lösung noch vorhandenes Silber und Quecksilber durch Schwefelwasserstoff entfernt. Nach dem Eindunsten der Lösung zur Trockne hinterblieb das Cholinhydrochlorat als krystallinische, hygroskopische Masse, die beim Erhitzen auf Platinblech unter Entwickelung von Trimethylamin verkohlte.

Zur Identifizierung wurde das Salz in absolutem Alkohol gelöst und die filtrierte Lösung mit alkoholischem Platinchlorid gefällt. Nach dem Auswaschen mit Alkohol wurde das Platinsalz in Wasser, von dem es sehr leicht aufgenommen wird, gelöst und die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure zur Krystallisation gestellt. Die hierbei erhaltenen rhombischen, hexagonalen Tafeln zeigten volle Uebereinstimmung im Habitus mit den von Boehm, Jahns und mir beschriebenen Platinsalzen von Cholinen verschiedenster Herkunft.

Die mit dem bei 105° bis zur Konstanz getrockneten Cholinplatinchlorid ausgeführten Analysen führten zu folgenden Resultaten:

I. 0,3712 g gaben, im Schiffchen mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt:

0,2579 g CO_2 = 18,94 Proz. C und
0,1497 g H_2O = 4,48 Proz. H.

II. 0,3048 g gaben:
0,2160 g CO_2 = 19,32 Proz. C und
0,1210 g H_2O = 4,40 Proz. H.

III. 0,2734 g, im Porzellantiegel geglüht, hinterliefsen:
0,0866 g Pt = 31,67 Proz.

Diese Prozentzahlen stimmen aber befriedigend mit den für Cholinplatinchlorid berechneten Werten überein.

	Gefunden			Berechnet für $(C_5H_{14}NOCl)_2 + PtCl_4$ 614,16
C:	I. 18,94	II. 19,32	Mittel: 19,13	19,49
H:	4,48	4,40	4,44	4,55
Pt:	—	—	31,67	31,63

Durch vorstehende analytische Resultate, wie durch die Gesamtheit der angeführten Eigenschaften des Hydrochlorats und Platindoppelsalzes der Base dürfte der Beweis der Gegenwart von Cholin im Kalmus als erbracht betrachtet werden.

Alsdann wird aber auch das Auftreten von Trimethylamin neben Ammoniak in den Destillationswässern des mit Alkalien versetzten Kalmusextraktes nicht nur erklärlich, sondern auch aufser Frage gestellt, da Cholin schon beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung, schneller noch in Gegenwart von Alkalien in Trimethylamin und Glykol zerfällt[1]):

$$OH . N(CH_3)_3 . CH_2 - CH_2 . OH = (CH_3)_3N + OH . CH_2 - CH_2 . OH.$$

Dafs in den von Thoms untersuchten Salzrückständen in der That Trimethylamin enthalten war, dürfte sonach aufser allem Zweifel sein[2]).

Des weiteren wird aber auch durch das von Thoms eingeschlagene und S. 530 citierte Reinigungsverfahren des Salzrückstandes einesteils das Verbleiben von Monomethylaminhydrochlorat in diesem sehr unwahrscheinlich, während dasselbe Verfahren andererseits eine Verunreinigung des Analysenmaterials mit Chlorammonium herbeiführen mufste.

Ersteres Salz mufste, wenn überhaupt zugegen, notwendigerweise bei der Behandlung des Salzrückstandes mit kaltem Alkohol neben den färbenden Bestandteilen in Lösung gehen, also dem Rückstand entzogen werden, da das Monomethylaminhydrochlorat zerfliefsliche, in Wasser

---

[1]) Beilstein, II. Aufl. I. p. 942.

[2]) Conf. Note am Ende dieser Abhandlung; an den daselbst angeführten Orten hat Thoms bereits die Richtigkeit obiger Beweisführung anerkannt.

und Alkohol leicht lösliche Krystalle bildet[1]). Durch die darauffolgende Behandlung der bleibenden Salzmasse mit siedendem Alkohol hingegen mufste von letzterem auch Chlorammonium aufgenommen werden, da dieses Salz in zumal siedendem Alkohol durchaus nicht unlöslich ist.

Das beim Auskochen der Salzmasse mit Alkohol nicht in Lösung gegangene Chlorammonium war eben der von der vorhandenen Totalmenge zurückgebliebene Rest!

Fernerhin gelang es mir aber auch, experimentell die Abwesenheit von Monomethylamin in jenen Salzrückständen zu beweisen. Durch mehrmalige Behandlung derselben mit Ätheralkohol war es möglich, einen salmiakfreien Rückstand zu erhalten, welchem nach dem Zersetzen mit Natriumhydroxyd, wobei wiederum der Trimethylamingeruch in seiner ganzen Schärfe auftrat, die freie Base durch Äther entzogen wurde. Durch Schütteln des letzteren mit Wasser wurde die Base in dieses übergeführt und die so erhaltene wässerige Lösung der freien Base zur Prüfung auf Monomethylamin mit Oxaläther versetzt.

Aus dem Ausbleiben einer krystallinischen Ausscheidung, wie sie mit Monomethylamin durch Bildung von Dimethyloxamid entsteht, durfte somit auf die Abwesenheit dieser Base geschlossen werden. Hiernach möchte es aber scheinen, als ob die von Thoms erhaltenen, für Monomethylamin stimmenden analytischen Zahlen unhaltbar geworden seien. Dennoch ist es aber möglich, selbst bei vollständigem Fehlen von Monomethylaminhydrochlorat, durch Analyse eines Gemisches von Trimethylaminhydrochlorat und Chlorammonium zu den von Thoms gefundenen Prozentzahlen zu gelangen. So besitzt beispielsweise ein Gemisch von 53 Proz. Chlorammonium und 47 Proz. Trimethylaminhydrochlorat eine den Thoms'schen Analysen entsprechende prozentische Zusammensetzung.

Thoms fand:		Berechnet für $NH_2\,CH_3 . HCl$	Differenz:	Berechnet für 53 % $NH_4\,Cl$ + 47 % $N(CH_3)_3\,HCl$	Differenz:
Cl	52,83	52,59	+ 0,24	52,62	+ 0,21
N	20,23	20,74	— 0,51	20,75	— 0,52
Pt	41,83	41,61	+ 0,22	41,23	+ 0,60

Die im Platingehalt sich bemerkbar machende Differenz (+ 0,60 Proz.) ist wiederum auf die Behandlung des Platindoppelsalzes mit siedendem Alkohol zurückzuführen. Bestand dasselbe lediglich aus Monomethylamin-

[1]) Beilstein, II. Aufl. I, p. 165, u. Heppe, chem. Reaktionen, p. 235.

platinchlorid, so konnte durch jenen nur überschüssig vorhandenes Platinchlorid entfernt werden. Lag hingegen das Gemisch der Platinsalze obigen Gemenges vor, so mufste notwendigerweise durch Behandlung mit siedendem Alkohol die ursprüngliche Zusammensetzung des Platinniederschlages im Verhältnis der Löslichkeitscoëffizienten von Chlorammoniumplatinchlorid und Trimethylaminplatinchlorid alteriert werden[1]). Dieselben stehen aber für siedenden Alkohol im Verhältnis von 1 : 8, während der Gehalt an Platin 44,22 Proz. für ersteres und 37,22 Proz. für letzteres beträgt.

Infolge hiervon ist es erklärlich, dafs die für Platin gefundenen Prozentwerte höhere als die für obiges Gemisch berechneten sind.

Zu vorstehender Interpretation der Thoms'schen Zahlen führte mich sonach:

I. die Auffindung des Cholins im Acorus Calamus und das hierdurch schon konstatierte Auftreten von Trimethylamin;

II. der Umstand, dafs es auch mir unter den von Thoms befolgten und S. 530 angeführten Versuchsbedingungen gelungen ist, Salzrückstände zu erhalten, welche beim Versetzen mit Alkalien neben Ammoniakgeruch stets den charakteristischen „Trimethylamingeruch“ entwickelten;

III. die, wie im Vorhergehenden bereits angedeutet, in einzelnen Punkten nicht ganz einwurfsfreie Vorbereitung des Thoms'schen Analysenmaterials, und

IV. der direkt geführte Beweis der Abwesenheit von Monomethylaminhydrochlorat und Anwesenheit von Trimethylamin nebst Ammoniak in jenen Salzrückständen.

Es erübrigt noch, der von Thoms[2]) aufgestellten und schon eingangs vorliegender Abhandlung erwähnten Zersetzungsgleichung von Monomethylamin zu gedenken, nach welcher sich diese Base unter dem Einflufs von Kaliumhydroxyd in Ammoniak und Methylalkohol spalten würde:

$$NH_2(CH_3) . HCl + KOH = KCl + NH_3 + CH_3OH.$$

Vorausgesetzt, dafs diese Gleichung den Thatsachen entspricht, so steht nichts im Wege, eine ähnliche Zersetzung auch für das Trimethylamin anzunehmen. Da letzteres eine leichter zersetzliche Base

---

[1]) 100 ccm absoluten Alkohols lösen beim Erhitzen: 0,0037 g von ersterem und 0,0293 g von letzterem Salz, folglich stehen die Löslichkeitscoëffizienten derselben im Verhältnis von 1 : 7,9.

[2]) Pharm. Centralhalle 1887, p. 234.

als Di- und Monomethylamin ist, so wäre die Bildung von Methylalkohol, ja selbst von Monomethylamin aus demselben recht wohl denkbar.

Diese Umsetzungen würden dann nach folgenden Gleichungen verlaufen[1]:

I. $N(CH_3)_3HCl + KOH + H_2O = KCl + NH_2(CH_3) + 2\,CH_3OH$

II. $N(CH_3)_3HCl + KOH + 2\,H_2O = KCl + NH_3 + 3\,CH_3OH.$

Immerhin bedürfen aber diese sämtlichen Reaktionen, sowohl die von Thoms angenommene wie die vorstehenden, des experimentellen Beweises. Dieser Beweis ihrer Möglichkeit muſs aber weiterer Untersuchung in dieser Richtung vorbehalten bleiben[2].

Mitteilungen aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.

Über die Spaltungsprodukte des Panicols.

Von Dr. Georg Kaſsner, Assistent am pharmaceutischen Institut.

Als ich in Band 225, S. 395 dieses Archivs, Jahrgang 1887, wo ich die ersten analytischen Daten über das fette Öl der Hirse und dessen krystallisierenden Gemengteil gab, die Vermutung aussprach, daſs der von mir Panicol genannte Körper kein Alkohol, sondern wohl eher ein gemischter Äther sei, stützte ich diese Vermutung auf die bei der Einwirkung von Jodwasserstoff beobachteten Erscheinungen.

Wenn man nämlich Panicol mit rauchender Jodwasserstoffsäure in ein Glasrohr einschmilzt und dies einige Stunden bei circa 150° C. erhält, so wird das Panicol gespalten. Man erhält dabei eine salbenartige Masse, welche eine Mischung von einem festen und einem leichtflüchtigen Körper darstellt. Es gelang mir, letzteren durch gute Kühlung zu kondensieren. Als ich das Gemisch der Destillation unterwarf, er-

---

[1]) In ähnlicher Weise würde natürlich die Umsetzung unter etwaiger Bildung von Dimethylamin verlaufen.

[2]) Diese, von mir im Monat März eingereichte Abhandlung konnte erst jetzt zum Abdruck gelangen. Thoms, der inzwischen von meinen Resultaten in Kenntnis gesetzt wurde, hat dieselben ohne meine Zustimmung bereits unterm 18. Mai a. c. in einer Mitteilung in der Pharm. Centralhalle (p. 304) sowie in den Ber. d. d. chem. G. (1888, No. X, p. 1920) im Auszug wiedergegeben.

hielt ich so eine schwere, stark lichtbrechende gelbliche Flüfsigkeit, eine Jodverbindung, welche schon bei 40° C. (unkorrigiert) überging. Sie besafs einen ätherartigen, etwas betäubenden Geruch.

Zum Zwecke der Analyse wurde dieselbe über Magnesia und Chlorcalcium entfärbt und vom Wasser befreit. Die Verbrennung geschah in einem wegen der Flüchtigkeit des Körpers von mir besonders konstruierten und in Fresenius[1]) beschriebenen Apparate mittelst Platinasbest und Sauerstoff, während das in der Verbindung enthaltene Jod durch Silberasbest zurückgehalten wurde.

I. 0,7886 g Substanz gaben 0,2716 g CO_2 und 0,1504 g H_2O

II. 0,8976 g Substanz gaben 0,3150 g CO_2 und 0,1844 g H_2O.

	Folglich gefunden in I.	II.	Im Mittel	Berechnet für CH_3J
C =	9,39	9,56	9,47	8,46
H =	2,12	2,28	2,20	2,11
Jod Durch Differenz =	88,49	88,16	88,32	89,43

Aufserdem bestimmte ich noch in einer besonderen Probe den Jodgehalt, indem ich die Flüssigkeit mit alkoholischer Silbernitratlösung mischte, wodurch ich einen dichten Niederschlag von Jodsilber erhielt, der mit destilliertem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht wurde, nachdem noch das etwa durch das Filter reduzierte Silber wieder mittelst Salpetersäure und Jodwasserstoff in Jodsilber verwandelt worden war. Ich erhielt aus 0,2167 g Substanz 0,4811 g AgJ = 0,26 g Jod = 86,78 Proz.

Die fragliche Flüssigkeit ist also unzweifelhaft Jodmethyl, welches höchstwahrscheinlich noch durch eine geringe Menge eines Kohlenwasserstoffs verunreinigt ist.

Auf diese Weise erklärt sich am besten einerseits der etwas zu niedrig gefundene Siedepunkt von 40° C. (Methyljodid siedet bei 45°), andrerseits auch die Differenz im Jodgehalt, welcher zu 89,43 Proz. berechnet und zu 86,78 Proz. gefunden wurde.

Die scheinbar erheblichen Differenzen von mehr als 1 Proz. im Kohlenstoff- und Jodgehalt fallen wegen der geringen Zahl der mit einander verbundenen Atome und der Höhe des Jodbetrages nicht ins Gewicht. Es läfst sich für obige Zahlen thatsächlich kein anderer

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1887, S. 588.

Körper berechnen als das Jodmethyl, so daſs die erhaltenen Werte als völlig genügende anzusehen sind, umsomehr, als der aus ihnen gezogene Schluſs durch die folgenden Resultate bestätigt wird.

Da das Panicol, dessen Formel $C_{13}H_{20}O$ ist, demnach als Spaltungsprodukt mittelst HJ Jodmethyl liefert, so kann es kein Alkohol sein, sondern muſs vielmehr in die Reihe der gemischten Äther gehören und eine sogenannte Oxymethylgruppe besitzen.

Es lag daher nahe, in dem bei der Einwirkung von HJ gebildeten und nach der Destillation des CH_3J zurückbleibenden festen Körper den Alkohol zu vermuten, dessen Radikal dem gemischten Äther angehörte.

Das feste Produkt wurde zunächst mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und mit Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten desselben erhielt ich zunächst einen flockigen, schmutzig gefärbten Niederschlag. Durch wiederholtes Behandeln mit Alkohol gelang es zwar, den Körper hellgelb zu erhalten, aber stets in amorphem Zustande.

Die damit angestellten Elementar-Analysen ergaben sehr verschiedene Resultate, immer aber zeigte es sich, daſs die fragliche Substanz noch Jod enthielt, wodurch die Fehler hervorgerufen wurden.

Ich versuchte daher auf einem anderen Wege die Substanz rein zu erhalten. Analog der Zerlegung mittelst HJ schmolz ich das Panicol in feingepulvertem Zustande mit rauchender Salzsäure und etwas Chloroform, um die Berührungspunkte zu vermehren, in ein Glasrohr ein, welches ich dann einige Stunden bei circa 160° C. erhitzte.

Ich erhielt nach dieser Zeit ebenfalls eine homogene Mischung; der Gasdruck in dem abgekühlten Rohr war noch ein sehr starker, und nachdem es geöffnet war, entwickelte der Inhalt desselben schon in der Kälte lebhaft Gasblasen. Das frei werdende Gas zeigte einen süſslichen Geruch, es konnte nur Methylchlorid sein; folglich war auch hier die Zerlegung des Panicols gelungen.

Die Masse wurde mit Wasser ausgekocht, um die flüchtigen Bestandteile, das darin enthaltene Methylchlorid und Chloroform, auszutreiben; sie wurde infolgedessen beim Erkalten spröde.

Ich kochte sie nun mit Alkohol aus, wobei der Körper schon unter 78° C. schmolz (Panicol schmilzt erst bei 285° C.); beim Erkalten erhielt ich einen flockigen Niederschlag von weiſslicher Farbe, während der gröſste Teil der Substanz gelöst blieb. Es gelang mir auf keine Weise, diesen Körper krystallisiert zu erhalten, weder durch Chloroform, noch Äther, Benzol u. s. w.

Diese Mittel lösen ihn in reichlicher Menge und hinterlassen beim Verdunsten harzartig amorphe Massen.

Zur Elementar-Analyse verwandte ich den durch Abscheidung aus Alkohol erhaltenen, hellgelb gefärbten Körper.

I. 0,2167 g Substanz gaben 0,6454 g CO_2 und 0,2044 g H_2O

II. 0,2605 g Substanz gaben 0,7800 g CO_2 und 0,2524 g H_2O.

	Daraus berechnen sich in I.	II.	Im Mittel	Berechnet für $C_{12}H_{17}(OH)$
C =	81,21	81,38	81,29	80,899
H =	10,38	10,74	10,56	10,11

Wir haben also in der That im Panicol einen gemischten Äther vor uns, dessen beide Bestandteile CH_3 und $C_{12}H_{17}O$ sind, und besitzt die Formel des Körpers $C_{13}H_{20}O$ zunächst folgende Gestalt: $C_{12}H_{17}OCH_3$. Der Körper $C_{12}H_{17}(OH)$ gehört indessen nicht in die Reihe der primären und sekundären Alkohole, sondern kann nur ein tertiärer Alkohol sein, da es nicht gelang, denselben in einen Ester überzuführen. Er ist jedenfalls ein Phenol. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt er sich prächtig rot (himbeerfarben) und löst sich darin vollständig auf; beim Eingieſsen dieser Lösung in viel Wasser wird er in hellen Flocken gefällt, wahrscheinlich als Sulfosäure.

Weiteres ist über diesen Körper noch nicht bekannt, doch hoffe ich, später weitere Mitteilungen über denselben machen zu können, sobald ich noch mehr von dem interessanten Untersuchungsmaterial, dem Panicol, erhalten haben werde. Die in meinem Besitz gewesene Menge desselben ist bis auf einen kleinen Rest durch die bisherigen Untersuchungen verbraucht worden.

Im Anschluſs an diese meine Mitteilung lasse ich noch die Zusammenstellung der Resultate der krystallographischen Untersuchung des Panicols folgen, welche auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Hintze durch Herrn Dr. G. J. Laird wieder aufgenommen worden war, nachdem sich Differenzen bezüglich der früher[1]) gefundenen herausgestellt hatten.

Beiden Herren spreche ich hiermit für ihre liebenswürdige Unterstützung meinen wärmsten Dank aus.

Die krystallographische Untersuchung wurde durch Herrn Dr. Laird im mineralogischen Institut der Universität ausgeführt und gab nachstehende Resultate:

[1]) Arch. d. Pharm. 225. Bd., Seite 398, 1887.

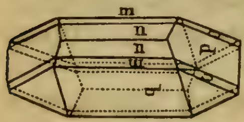
Krystallsystem: **Rhombisch.**
Axenverhältnis: a : b : c = 0.68778 : 1 : 0.48323.

Beobachtete Formen:

m = [110] ∞P, n = [210] $\infty \bar{P}_2$,
b = [010] $\infty \breve{P} \infty$, o = [212] $\bar{P}_2$.
d = [101] $\bar{P} \infty$,

Winkeltabelle:

	Berechnet	Beobachtet	Grenzwerte
d : d = 101 : $\bar{1}01$ . . .	*	70° 11	70° 7—70° 18
d : o = 101 : 212 . . .	*	11° 11	11° 0—11° 17
o : b = 101 : 010 . . .	78° 49	78° 49	78° 14—78° 51
o : o = 212 : $2\bar{1}2$ . . .	22° 22	—	—
o : d = 212 : 101 . . .	70° 35	70° 43	70° 43
o : o = 212 : $\bar{2}12$ . . .	37° 44	—	—
o : o = 212 : $21\bar{2}$ . . .	133° 49	—	—
o : m = 212 : 110 . . .	54° 56	54° 55	54° 34—55° 16
o : n = 212 : 210 . . .	66° 54½	—	—
m : d = 110 : 101 . . .	61° 43½	—	62° 9—63° 28
m : m = 110 : $1\bar{1}0$ . . .	69° 2	—	—
m : b = 110 : 010 . . .	55° 29	—	50° 20—58° 28
m : n = 110 : 210 . . .	15° 32½	16° 27	16° 27
b : n = 010 : 210 . . .	71° 1½	—	—
n : n = 210 : $2\bar{1}0$ . . .	37° 57	—	—



Die farblosen Krystalle sind tafelartig nach b [010] ausgebildet und gestreckt nach der Verticale.

Die Prismenzone ist stets stark gestreift, so daſs die Winkel, an denen die Prismen- und Pinacoidflächen beteiligt sind, nur sehr annähernd gemessen und keinesfalls der Berechnung zu Grunde gelegt werden konnten. Deshalb weicht auch das oben aufgestellte Axenverhältnis ziemlich bedeutend von dem von Herrn H. Traube[1]) berechneten ab, dessen Angaben nur als „vorläufige" zu betrachten waren. Die Pyramide wurde nur an wenigen Krystallen, auch hier nicht vollflächig, aber gut meſsbar beobachtet. Die Krystalle sind unvollkommen spaltbar nach b [010].

[1]) Arch. d. Pharm., 225. Bd., S. 398, 1887.

Die Ebene der optischen Axen ist [001]. Die erste Mittellinie, Axe der gröfsten Elasticität, ist die Brachydiagonale. Doppelbrechung ziemlich stark und negativ.

Zwei Platten nach der ersten und zweiten Mittellinie ergaben:

2 Ha	für Natriumlicht	=	86⁰ 18
2 Ho	„ „	=	107⁰ 10
also 2 Va	„ „	=	40⁰ 21½
β	„ „	=	1. 5502.

Die Dispersion für verschiedene Farben ist so gering, dafs auf die Einstellungen für rot und grün, als nicht genau genug, verzichtet wurde.

Über Prüfung von kohlensaurem Kali.

E. Bohlig, Eisenach.

Im Aprilheft des Archivs der Pharmacie 1888 befindet sich eine kleine Notiz aus dem Laboratorium des Dr. L. C. Marquart in Bonn über Prüfung des kohlensauren Kalis mittels Silbernitrats, welche berichtigt werden mufs, da sie auf Täuschung beruht und manchem Veranlassung geben könnte, bei Beurteilung der Reinheit des Kali carb. pur. in dieselbe Täuschung zu verfallen. Herr Dr. Marquart sagt: Die graue Farbe des Niederschlages von kohlensaurem Silber, wie sie häufig erhalten wird, sei bedingt durch zu hohe Temperatur. Hiergegen würde nichts einzuwenden sein, wenn eine solche von 40⁰ C. an aufwärts gemeint wäre, da es ja bekannt ist, dafs kohlensaures Silberoxyd in höherer Wärme CO_2 verliert und in dunkles basisches Salz übergeht. Es dreht sich aber hier nun um eine ganz bestimmte Temperatur, nämlich 17⁰ C., welche den kritischen Punkt bilden soll, über welchen hinaus die Niederschläge gefärbt, während sie unterhalb farblos seien.

Es ist dies nun ein vollständiger Irrtum, da in erster Linie nicht sowohl die geringe Temperaturschwankung um den kritischen Punkt, sondern ganz andere Umstände die scheinbare Verschiedenheit der Reaktion hervorrufen.

Ich habe diese Erscheinungen seiner Zeit genau untersucht und in einer Abhandlung im XXIII. Bd. 10. Heft des Archivs niedergelegt. Herr Dr. Marquart hat diese schon in Gmelin 1854 genau be-

schriebene und von mir der oben erwähnten Abhandlung quantitativ näher ermittelten Thatsachen vollkommen ignoriert.

Das Verhalten der Lösungen von kohlensaurem Kali zu Silbernitrat hängt von der Menge der beiden Salze und der Reihenfolge ihrer Einwirkung auf einander ab.

Tröpfelt man Silbersalpeterlösung in eine Lösung von kohlensaurem Kali unter der Voraussetzung, daſs letzteres im Überschuſs bleibt und chemisch rein ist (besonders frei von Bicarbonat, also reines Monocarbonat), so erhält man, je nach der Menge des Überschusses, graue bis dunkle Niederschläge von basisch kohlensaurem Silberoxyd.

Gieſst man umgekehrt eine dünne Lösung von K_2CO_3 in überschüssige Silbernitratlösung, so ist der entstehende Niederschlag rein weiſs, nicht gelblich, wie Herr Dr. Marquart behauptet, und zwar ganz gleichgültig, ob die Temperatur der Lösungen 10° über oder unter 17° C. ist. Eine hellgelbe Farbe nimmt der weiſse Niederschlag beim Auswaschen an, ebenso fällt er gleich hellgelb aus, wenn man mit zu konzentrierten Lösungen operiert.

Die Bildung des dunklen Niederschlags geht vor sich nach der Gleichung:

$$6\,AgNO_3 + 6\,K_2CO_3 + H_2O = 2\,Ag_2CO_3 + Ag^2O + 6\,KNO_3 + 2\,K_2CO_3 + 2\,KHCO_3.$$

Einen weiſsen Niederschlag von kohlensaurem Silberoxyd auch bei überschüssigem kohlensaurem Kali erhält man bei Verwendung eines Carbonats, welches nicht völlig bicarbonatfrei ist, und es ist kein Geheimnis, daſs manche Fabrikanten etwas Bicarbonat zusetzen, um der ungenauen Silberprobe der Pharmakopöe für das Kali carb. pur. auszuweichen. Als richtige Vorschrift zur Prüfung des Kali carb. wurde deshalb vorgeschlagen:

In eine Silbersalpeterlösung von 3 g auf 100 ccm destillierten Wassers gieſse man nach und nach die Lösung von 0,5 g des zu prüfenden Kaliumcarbonats. Der Niederschlag sei rein weiſs. Eine weitere Probe der Kalilösung behandle man mit unzureichender Silbernitratlösung, diese nach und nach in jene eingieſsend. Ist auch hier der Niederschlag weiſs, so enthält das betreffende Kali carb. Bicarbonat. Es dürfte somit der kritische Punkt von 17° C. jede Bedeutung verloren haben.

Zur Kenntnis des Lithiumcarbonats.

Von F. A. Flückiger.

Bei meinen Bemerkungen über das genannte Salz, welche im Archiv der Pharmacie 225 (1887), p. 509, niedergelegt sind, hatte ich angegeben, wie man zu einer Auflösung gelangt, welche 1 Teil CO^3Li^2 in 45,57 Teilen Wasser enthält und bei 15° ein spez. Gewicht von 1,0278 zeigt. Dabei wurde die Vermutung ausgesprochen, dafs wohl noch eine reichhaltigere Auflösung dargestellt werden könne. Nach den seitherigen Beobachtungen, welche sich über 15 Monate erstrecken, ist jene Mutmafsung nicht richtig. Indem ich die gedachte Lösung so lange, mit Filtrierpapier bedeckt, in einem sehr weiten Becherglase stehen liefs, bemerkte ich bei dieser möglichst langsamen Verdunstung des Wassers doch keine fernere Zunahme des spez. Gewichtes, und jetzt, im Juni, ist dieses und entsprechend der Gehalt der Auflösung im Rückgange. Die Flüssigkeit zeigt nunmehr 1,0188 spez. Gewicht bei 15° und 1 g Salz in 52,88 g Wasser.

Demnach hatte ich schon in meiner ersten Versuchsreihe nach beiden Richtungen die Grenze erreicht. Man kann also in der That in 45,57 Teilen Wasser höchstens 1 Teil Lithiumcarbonat gelöst erhalten, wenn eine daran ärmere Auflösung durch freiwillige Verdunstung konzentriert wird. Hieraus folgt, dafs man die Auflösung des Lithiumcarbonats bei Siedehitze herstellen und ihr spez. Gewicht bestimmen mufs, nachdem sie sich auf 15° abgekühlt hat. Alsdann wird dasselbe nicht mehr als 1,0130 betragen, und diese Bestimmung ist daher, wie ich früher angegeben, zur Prüfung des Salzes dienlich.

Die siedende Lösung, rasch von dem Überschusse des Carbonats abfiltriert und auf 15° gekühlt, zeigte ein spez. Gewicht von 1,0074 und enthielt 1 Teil Salz in 139 Teilen Wasser; es versteht sich, dafs man nicht länger als einen Augenblick kochen darf, weil sonst CO^2 entweicht. Umgekehrt hätte ich auch, strenge genommen, den Einflufs der Kohlensäure ausschliefsen müssen, als ich die Salzlösung monatelang der freiwilligen Verdunstung überliefs.

Man erhält das Lithiumcarbonat am besten krystallisiert, indem man seine bei 0° gesättigte Lösung langsam zum Sieden erhitzt; leider bleiben die Krystalle aber doch allzu klein, um einer Messung zugänglich zu werden. Selbst dann entstehen keine ansehnlichen Krystalle, wenn man die Lösung im geschlossenen Rohre auf 120° erhitzt.

Meinen Zahlen kommen diejenigen von Draper (in den Referaten d. d. chem. Gesellschaft, 1887, 361) sehr nahe, nämlich 1 Teil CO^3Li^2 in 68,3 bei 15⁰ und 1 in 139 bei 100⁰.

Beiträge zur Kenntnis des Lithiumhydroxyds und des Monolithiumsulfats verdanken wir Göttig, in den Berichten 1887, p. 2912.

Bakteriologisch-chemische Untersuchung über die beim Aufgehen des Brotteiges wirkenden Ursachen.[1]

Von Dr. Carl Dünnenberger
aus Weinfelden (Thurgau).

Über die bei der Brotbereitung vor sich gehenden Gärungserscheinungen hatte man sich seit geraumer Zeit eine Ansicht gebildet, die namentlich in der chemischen Welt Anklang gefunden hat und allgemein als richtig galt, bis in neuerer Zeit sich gewichtige Stimmen von bakteriologischer Seite gegen dieselbe erhoben. Allein auch die Ansichten der letzteren sind unter sich divergierend und haben zu keinem übereinstimmenden Resultat geführt. Eine gründliche Prüfung mochte daher nicht überflüssig erscheinen, wie sich denn auch deutlich genug ergibt aus einem Passus aus Flügge (Die Mikroorganismen, 1886, p. 491): „Über die Ursache, den Verlauf und die Produkte der Brotgärung ist wenig Zuverlässiges bekannt. Es wäre wohl zu wünschen, dafs genauere und mit Hilfe der neueren bakteriologischen Methoden angestellte Versuche uns bald Aufschlufs über dieses alltäglichste Gärungsphänomen verschafften.“

Zur allgemeinen Orientierung über den Status quo mögen die derzeit herrschenden Ansichten und Litteraturangaben kurz vorangeschickt werden:

1. Nach der früheren, weitverbreiteten Ansicht wird Stärke unter dem Einflufs von Cerealin, eines Diastase-ähnlichen Körpers, in Maltose und Dextrin umgewandelt:

$$C_{72}H_{120}O_{60} + 2(H_2O) = C_{24}H_{44}O_{22} + 2(C_{24}H_{40}O_{20}).$$

Dextrin geht hierauf in Maltose über, indem es die Atome von Wasser

[1]) Ausführlicher behandelt in meiner Inauguraldissertation.

aufnimmt. Die Maltose aber verwandelt sich ihrerseits unter Einwirkung der Diastase Secrétée (Béchamp's Zythozymose) in Dextrose und Laevulose unter Bindung von Wasser. Diese beiden Formen von Glykose gehen dann die alkoholische Gärung ein.[2]

2. Chicandard[3] erklärt die Gärung des Brotes für die Folge der Thätigkeit nicht von Saccharomyces, sondern eines besonderen Bacillus, der sich normalerweise im Teig entwickle, während die Hefe nur dazu diene, die Entwicklung zu befördern. Chicandard leugnet auch jede andere Umwandlung von Stärke im Brote, als diejenige durch die Hitze des Backens, welche eben Verkleisterung zu Wege bringt. Das Wesentliche der Gärung ist nach ihm eine Transformation eines Teiles der unlöslichen Eiweifsstoffe in lösliche.

3. E. Laurent[4] hat aus gärendem Brotteig einen darin konstant und in grofser Zahl vorkommenden Bacillus isoliert, welchen er für das normale Ferment der Brotgärung hält, während bekanntlich bisher die Hefezellen als Erreger dieses Prozesses betrachtet wurden. Sein Bacillus panificans soll sich durch eine Reihe ganz charakteristischer, bakterioskopischer Merkmale auszeichnen, so dafs es leicht sein würde, denselben aus einem Gemenge von Fäulnifsbakterien herauszufinden. Er soll identisch sein mit Bienstock's Darmbacillus No. 3.

4. Wigand[5]. Brotgärung entstehe durch Bacterium farinaceum, das sich spontan aus dem Eiweifs des Klebers bilde.

5. C. Flügge[6]. Es ist wahrscheinlich, dafs das Aufgehen des Brotteiges nicht durch eine reine Hefegärung bedingt ist, da besonders im Sauerteig Spaltpilze in überwiegender Menge vorhanden sind.

6. Marcano[7] sieht in beweglichen Bakterien die wahre Ursache der Brotgärung.

7. Boutroux[8] ist der Ansicht, dafs bei der Brotgärung mehrere Organismen, Hefearten und Bakterien eine aktive Rolle entfalten.

---

[2] Cfr. „Vierteljahrsschrift für Gesundheitspflege“, Bd. XVI, 1884.

[3] Chicandard in Comptes rend. 1883, p. 1585.

[4] Laurent, La bactérie de la fermentation panaire. (Bull. Acad. Royale de Belgique. Sér. 3e, t. X. No. 12.)

[5] Wigand, Entstehung und Fermentwirkung der Bakterien.

[6] Flügge. Die Mikroorganismen. 1886, p. 491.

[7] Marcano in Compt. rend. t. XCVI, XCVII.

[8] Boutroux, l. c. t. XCVII.

8. Birnbaum[9]). Der Sauerteig verdankt seine Wirksamkeit seinem Gehalt an Alkoholhefe.

9. Aimé Girard[10]) weist durch exakte Analyse der beim Aufgehen sich bildenden Gase nach, dafs thatsächlich eine alkoholische Gärung stattfindet. Pro 1 kg Teig ergab sich 2,73 CO_2 und 2,5 C_2H_5OH. Die Milchsäure- resp. Essigsäuregärung konnte in vorliegendem Falle nur als accessorische, mehr oder weniger nebensächliche betrachtet werden. Das Wesentliche ist doch immer die Umwandlung der Maltose in Kohlensäure und Alkohol.

10. Molouin[11]), aus dem Jahre 1760, spricht von einer „Fermentation spiritueuse".

11. Birnbaum[12]). Zucker kommt im Weizen nur in sehr geringer Menge vor. Bei der Behandlung des Weizens mit Wasser findet man Zucker in der Lösung; der Zucker kann einfach durch das Wasser aufgelöst sein, aber es ist auch möglich, dafs dieser Zucker durch fermentartige Stoffe, welche das Wasser bei der Einwirkung auf Weizenkörner aufnimmt, aus Stärke beim Auslaugen erst gebildet wird; wenigstens zeigte Poehl, dafs 95proz. Alkohol aus vollständig trocknem Weizen keinen Zucker aufnimmt, während wasserhaltiger Weizen bei der gleichen Behandlung Zucker an den Alkohol abgibt. So erhält man 0,5 bis 1,39 Proz. Zucker.

Die der Untersuchung zu Grunde liegende ratio ist folgende:

Der Teig geht auf vor und während des Backprozesses, und zwar, von künstlichen Lockerungsmitteln abgesehen, im ersten Stadium infolge der Expansion von bei Gärprozessen frei werdenden Gasen, speziell der Kohlensäure, während im weiteren Verlaufe das Aufgehen durch vergasten Alkohol und Wasserdampf unterstützt wird. Ich hielt nun vor allem daran fest, dafs durch exakte chemische Analyse bei der Brotgärung als Hauptprodukt Alkohol und Kohlensäure qualitativ und quantitativ nachgewiesen worden sind. Es mufs somit im Wesentlichen eine alkoholische Gärung stattfinden. Eine solche kann veranlafst werden durch die Sprofshefe κατ' ἐξοχήν, ferner nach mehrfach geäufserter Ansicht auch durch

---

9) Birnbaum, Lehrbuch der landwirtschaftlichen Gewerbe. 1886. Bd. I, Lief. 2, p. 288.

10) Girard, A. Compt. rend. t. CI. 1885, p. 601.

11) Molouin, l. c. p. 601.

12) Birnbaum, l. c. Analysen des Weizens, p. 117.

Bakterien und Schimmelpilze, nicht aber durch ungeformte Fermente. Bei den zu Teig verwendeten Ingredienzien kommen von geformten Fermenten nur Sprofshefe und Bakterien in Frage. Als Gärmaterial dienen nach zur Zeit Bekanntem diesen Mikroorganismen im Wesentlichen Kohlehydrate aus den Gruppen der Glykose ($C_6H_{12}O_6$), der Disaccharate ($C_{12}H_{22}O_{11}$) und der Stärke ($C_6H_{10}O_5$)n. Im Mehle findet sich nun Stärke und nach einigen Angaben auch Zucker. Da bei der Brotbereitung Kohlehydrate zu 1 bis 2 Proz. verschwinden, wogegen gleichzeitig sich erhebliche Mengen Alkohol und Kohlensäure bilden, so ist dieser Verlust mit gröfster Wahrscheinlichkeit auf eine Umwandlung des Zuckers resp. der Stärke zurückzuführen.

Es ist bekannt, dafs Sprofshefe Rohrzucker und Invertzucker zu vergären im stande ist. Es wird ihr aber auch saccharifizierende Wirkung vindiziert[13]), Angaben, die von anderer Seite wieder als unrichtig erklärt worden sind[14]).

Die zunächst zu besprechenden Experimente sollten diese Frage entscheiden. Je drei mit Baumwollpfropf verschlossene, eine Stunde bei 160⁰ sterilisierte Erlenmeyer'sche Kölbchen wurden nach folgendem Schema beschickt:

No. 1	Wasser	40,0	NH_4NO_3	0,2	Hefeasche	0,1	Traubenzucker	2,0
No. 2	„	40,0	„	0,2	„	0,1	Rohrzucker	2,0
No. 3	„	40,0	„	0,2	„	0,1	Getreidemehl	2,0
No. 4	„	40,0	„	0,2	„	0,1	Kartoffelstärke	2,0

hierauf 7 mal diskontinuierlich sterilisiert und mit in Koch'scher Nährgelatine gezogenen Hefereinkulturen geimpft. Es war anzunehmen, dafs Gärung eintrete jedenfalls bei 1 und 2, ferner vielleicht bei 3, nicht aber bei 4, unter der Voraussetzung, dafs Sprofshefe die Stärke nicht zu verzuckern und somit auch nicht zu vergären vermöge. — Nach langem Stehen trat nirgend Gärung ein, nun wurde Ammoniumnitrat durch Ammoniumtartrat substituiert. — Keine Gärung.

Auch Versuche, bei denen Asparagin als N-haltige Nahrung eingeführt worden war, waren von negativem Erfolge. Die Hefe hatte sich zwar in allen Proben vermehrt, aber ihr Zellinhalt schien etwas kontrahiert, d. h. anormal zu sein. Dann verwendete ich die von

---

13) Vide Husemann-Hilger. Die Pflanzenstoffe. Bd. I. 1882, p. 121; Richter. Organ. Chemie. 1885, p. 489; Dietzsch. Die wichtigsten Nahrungsmittel und Getränke. 1884, p. 184.

14) Chemical News. Vol. LIV. 1886, p. 273.

Ad. Mayer[15]) als Normalaschenansatz bezeichneten Salze, zudem gelangte bei diesem Versuche Hefe aus einmaliger Übersaat zur Verwendung. Nach 16tägigem Stehen bei 1, 2, 3 mäfsige, kurz andauernde Gasentwicklung, nicht aber bei 4. Die Gärungsintensität blieb sich gleich auch bei Einleiten eines durch Waschen desinfizierten Luftstromes.

Dagegen erfolgte energische Gärung bei 1, 2 und 3 (nicht bei 4), als statt in gewöhnlicher Nährgelatine gezüchteter reiner Hefe ausgewaschene Prefs- und Bierhefe verwendet wurde, aus der die Bakterien zum gröfsten Teile durch Abschwemmen entfernt worden waren. Es folgt hieraus, dafs Sprofshefe, in Koch'scher Nährgelatine gezogen, ihre physiologische Wirkung teilweise, resp. bei weitgetriebener Übersaat ganz einbüfst; — dafs ferner Sprofshefe das Stärkemehl nicht zu saccharifizieren vermag; denn wäre das der Fall gewesen, so hätte sie den entstandenen Zucker auch vergoren. No. 4 wurde durch Fehling'sche Lösung auch nicht reduziert. Da hingegen bei 3 Gärung eintrat, so mufste Zucker vorhanden sein; Bakterien konnten ihn nicht gebildet haben, da sie bei den erstern Versuchen durch Sterilisation vernichtet, bei letzteren in zu geringer Anzahl vorhanden waren; der Zucker mufs daher entweder vorgebildet gewesen oder durch ein ungeformtes Ferment entstanden sein.

Anschliefsend an diese Versuche experimentierte ich auch mit dem von der Sprofshefe sezernierten Ferment, dem Invertin, unter Berücksichtigung der Darstellungsmethode und der Konzentrationsverhältnisse nach Barth[16]). Mikroben waren von der invertierenden Wirkung ausgeschlossen, in der einen Versuchsreihe durch Anwendung einer 1stündigen Sterilisation des Enzyms bei 80°, in der anderen durch Zusatz von 10proz. Blausäure zu der mit Invertin versetzten Rohrzucker- resp. Kleisterprobe. Rohrzucker wurde in beiden Versuchen invertiert, der Kleister jedoch nicht verändert. Zudem ist also für das Invertin und damit wohl für alle Enzyme dargethan, dafs ihre Wirkung eine rein chemisch-physikalische ist und ohne die Thätigkeit von Bakterien zu Stande kommt.

Die mikroskopische Prüfung von Mehl läfst darin Spaltpilze in ziemlicher Anzahl erkennen, dagegen keine Hefezellen; wogegen in

[15]) Mayer, Adolf. Untersuchungen über die alkoholische Gärung, den Stoffbedarf und den Stoffwechsel der Hefepflanze. 1869.

[16]) Bericht der Deutschen chem. Gesellschaft, Bd. XI., p. 474.

allen untersuchten Proben von Sauerteig[17]) und Hab[18]) neben Bakterien auch Sprofshefe, wenngleich in numerisch geringerer Menge, vorhanden war.

Da nach meiner oben ausgesprochenen und begründeten Voraussetzung im wesentlichen eine alkoholische Gärung im Teige stattfindet, andererseits es eine vielfach ausgesprochene Ansicht ist, dafs es stärkeumwandelnde (saccharifizierende) Bakterien gebe, so ist klar, dafs von den vielen, nicht pathogenen Spaltpilzen hier als saccharifizierende in erster Linie in Betracht kommen: die Bakterien, welche sich im Mehl vorfinden, dann auch die Sauerteig- und die Hab-Bakterien. Von diesen, sowie auch dem Milchsäurebacillus und den Bakterien, die sich in einem nicht sterilisierten Kleieauszug entwickelt hatten, wurde eine einmalige Aussaat in Koch'scher Nährgelatine gemacht, nicht sowohl um eine Reinkultur zu erhalten, als namentlich event. vorhandene ungeformte Fermente durch die dabei entstehende Verdünnung auf Null zu reduzieren, und damit dann sterilisierte, nährsalzhaltige Kleisterproben infiziert. Allein es trat in keinem Falle der erwartete Effekt ein, auch nach langem Stehen konnte kein Zucker nachgewiesen werden. Wenn man von einer Abschwächung der physiologischen Wirkung der Bakterien durch Kultur absieht, ein Einwand, der übrigens erst bewiesen werden müfste, so lautet das Resultat dieser Versuche eben dahin, dafs keine der obigen Bakterien Stärke in Zucker, und diesen in Alkohol und Kohlensäure überzuführen, im Stande seien.

Aus dem Bisherigen ergiebt sich, dafs alkoholische Gärung zwar durch die Sprofshefe veranlafst wird, wogegen die Hefe sowohl, wie die angeführten Bakterien Stärke nicht alterieren. Wenn nun Hefe, welche in jedem gesäuerten Brotteige nachweisbar ist, die alkoholische Gährung vollzieht, so mufs ihr Zucker zu Gebote stehen, und wenn dieser nicht präexistiert, so kann er wohl nur durch ein ungeformtes Ferment unter Einwirkung des Wassers entstanden sein. Vide Citat [11]) und [19]). Es

---

[17]) Wenn man gärenden Teig von einem Backtage zum anderen aufbewahrt, so resultiert der „Sauer" oder „Sauerteig". In bestimmten Zeitintervallen wird der Sauerteig angefrischt durch Zusatz von Wasser und Mehl zum Sauerteig.

[18]) Hab, Hebel kann definiert werden als Sauerteig, zu dessen Anfrischen aber statt Wasser ein Hopfenabsud unter Malzzusatz (eine etwa 12 proz. Malzbrühe) genommen wird.

[19]) Birnbaum, l. c. p. 289.

war namentlich ein Analogieschlufs mit der Diastase-haltigen Gerste, der mich auch in den zu Mehl verwendeten Triticum und Secale species ein Enzym vermuten liefs; überdies deutete auch der Gärungsversuch mit Hefe in Nr. 3 darauf hin.

Mit dem Namen „Cerealin" hat Mège-Mouriès eine in der Kleie enthaltene Substanz benannt, während in den ausführlichen Arbeiten von Ritthausen, v. Bibra u. A. hiervon nicht die Rede ist. Die Eigenschaften dieses Cerealins sind nach verschiedenen Angaben auch verschiedene. Vide Citat [1], [20], [21], [22]. Eine Darstellungsmethode für Cerealin findet sich in Hager's Untersuchungen[22]; wobei jedoch nicht der Grad von Genauigkeit eingehalten werden kann, wie ihn die Bakteriologie beanspruchen mufs. Beim Konzentrieren des Auszuges unter 40° gelangen Pilzkeime in denselben, und ein Experimentieren mit diesem Präparat war also von vornherein ausgeschlossen. Ein über freiem Feuer eingeengtes Extrakt erwies sich als unwirksam. Nachdem die Wirkung physiologischer Gifte auf Aussaaten von Spaltpilzen in Nährgelatine und Agar-Agar studiert worden war, woraus sich ergeben hat, dafs von Chloroform und Blausäure nur letztere verwendbar ist, um die Mikroben wenigstens temporär zu sterilisieren, wurde dieses Ergebnis auf Mehlproben angewendet, die für sich und auch mit Kleie gemengt mit sterilisiertem Wasser und Blausäure in Kontakt gelassen wurden. Nach dem Verjagen der Blausäure wurde im Filtrate durch Fehling'sche Lösung Zucker angezeigt, welcher nicht durch Bakterien, sondern nur durch ein ungeformtes Ferment entstanden sein konnte. Da ich immerhin diesen eben besprochenen Versuchen keine unbedingte Beweisgültigkeit zuschreiben wollte, versuchte ich, der Sache noch auf andre Weise beizukommen. Eine Überlegung, die ich, um nicht zu ausführlich

---

[20]) Berliner Berichte, Bd. XIII, p. 367. Das Cerealin ist ein Proteïnstoff der Kleie, löslich in Wasser, unlöslich in Alkali, durch verdünnteste Säuren gefällt; soll Stärke, Dextrin, Glykose energisch in Milchsäure überführen.

[21]) Birnbaum, p. 304. Das Cerealin, eine eiweifsartige Substanz, soll die Gärungserscheinungen sehr befördern, die Säuerung des Teiges sehr beschleunigen und dabei ein Zerfliefsen und Dunkelwerden des Klebers bewirken.

[22]) Hager's Untersuchungen, 1874, Bd. II, p. 387. Cerealin soll die Ursache sein, dafs das Brot aus kleiehaltigem Mehl dunkel und sauer ist. Es soll wie ein Ferment wirken, die Umsetzung des Stärkemehls in Dextrin und Glykose fördern, auf den Kleber unter Ammonbildung zersetzend einwirken und daraus eine braune, gummiartige Substanz bilden.

zu werden, hier nicht näher besprechen kann, veranlafste mich, den nach Hager dargestellten Kleieauszug, statt einzudampfen, tale quale zu verwenden, und zwar wie folgt:

No. 1.	Stärkekleister allein	im Thermostaten bei 70° gehalten.
No. 2.	Cerealinlösung allein	
No. 3.	Kleister + 15 cm^3 Cerealinlösung	
No. 4.	Cerealinlösung, bei Zimmertemperatur hingestellt, worin sich die früher verwendeten Bakterien entwickelten.	

Schon nach 4stündigem Stehen hatte sich in No. 3 das Kleisterdepot gelöst. Da Aussaaten der saccharifizierten Proben keine Kolonien lieferten, so ist hiermit unwiderlegbar dargethan, dafs keine Bakterien, sondern nur dieses bisher in seinen Eigenschaften nicht sicher bekannte „Cerealin" diese diastatische Wirkung ausgeübt haben konnte.

Von drei abgewogenen Proben Sauerteig, deren eine 1 Proz. Weinsäure (c), die andere 0,5 Proz. (b) und die dritte keine Weinsäure enthielt (a), ging a am meisten auf, c am wenigsten. Durch den Säurezusatz wurden, wie spezielle Versuche gezeigt haben, die Bakterien sowohl wie auch das Cerealin geschädigt, nicht aber die Hefe. Daraus erklärt sich das verschieden starke Aufgehen.

Aus weiteren Versucheu ergibt sich, dafs die zur Brotgärung nötige Zuckermenge nur eine kleine ist; ferner, dafs vor der Teigbereitung schon Zucker im lufttrockenen Mehl (mit 12 bis 15 Proz. H_2O) gebildet werden kann; weiterhin, dafs das Aufgehen des Teiges keineswegs etwa proportional ist der vorhandenen Zuckermenge.

Eine Teigprobe, bestehend aus Mehl und Wasser, geht nach vier- bis sechstägigem Stehen auf, eine gleiche mit 1 Proz. Weinsäure versetzt, in derselben Zeit gar nicht. Im ersten Falle findet durch die Mehlbakterien Säuregärung statt, im zweiten dagegen konnten sich die Bakterien wegen des Säurezusatzes nicht vermehren und somit keinen Gäreffekt ausüben.

Mehlteig + $^1/_4$ Sauerteig (Bakterien + Hefe) hebt sich nach 10 Stunden, Mehlteig + $^1/_4$ Sauerteig (Bakterien + Hefe) + 1 Proz. Weinsäure hebt sich ebenfalls in dieser Zeit. — Auch das ist erklärlich, sobald man weifs, dafs nur die Hefe wirkt, welche durch die Säure intakt bleibt.

Im früheren ist durch verschiedene Versuche gezeigt worden, dafs Bakterien die normale alkoholische Brotgärung nicht besorgen können, dagegen gelang mir auch ein direkter Beweis dafür, dafs die Hefe in

der quantitativen Menge einem Teige aus Mehl und Wasser zugesetzt, wie sie im Sauerteige vorkommt, die Gärung allein vollziehen kann. Ein solcher Teig begann nach 4 Stunden sich zu heben, während ein Teig aus Mehl (und Bakterien) und Wasser erst nach vier- bis sechstägigem Stehen aufgeht. Aus diesem Verhalten geht hervor, dafs auch die Hefe im Sauerteig und dem damit bereiteten Brodteige in genügender Menge vorhanden ist, um in der bei der praktischen Bäckerei innegehaltenen Zeit für sich allein durch alkoholische Gärung den gewünschten Effekt auszuüben.

Wenn doch nach bakteriologischer Ansicht die Bakterien und nicht die Hefe die Gärung vollführen sollen, warum läfst man denn nicht einfach Mehl und Wasser 4 bis 6 Tage stehen, bis dieser Teig aufgeht, und benutzt dann diesen sauren Sauerteig als Lockerungsmittel?

Im weiteren wurde noch ermittelt, inwiefern die durch das Kneten inkorporierte Luft für sich allein einen Teig aufgehen machen kann, wie dies z. B. bei dem ungesäuerten Grahambrote der Fall ist.

Den Schlufs der Arbeit bildet die Erklärung einiger aus der Praxis herausgegriffenen Hauptmomente nach der aus den Resultaten dieser Untersuchung hervorgegangenen Theorie, welche, wie man leicht sieht, die alte Ansicht (Citat 1) im wesentlichen wieder in ihr Recht einsetzt. Hier mag davon nur erwähnt werden, dafs es weit rationeller ist, als Lockerungsmittel statt Sauerteig den Hab zu verwenden, wobei also statt Wasser eine Malzbrühe verwendet wird. Denn einesteils wird der Hefe dadurch geradezu ihre spezifische Nahrung geboten, bei der sie auch in der gehopften Bierwürze so gut gedeiht, andererseits führt man in Form von Maltose eine Zuckerart ein, die dem Brotteige keinen ungewöhnlich süfsen Geschmack verleiht. Wenn so die Hefe unter optimalen Verhältnissen gedeiht, so kann sie auch das Maximum ihrer Gärthätigkeit entfalten. Hierdurch ist sie aber konkurrenzfähiger gemacht gegenüber den vorhandenen säurebildenden Bakterien, indem sie nicht sowohl durch deren Säurebildung beeinflufst wird, als vielmehr durch ihre eigene Gärthätigkeit auf die übrigen Mikroben giftig wirkt.

Résumé[23]):

Die Sprofshefe vergärt nur wahre Zuckerarten, und zwar direkt oder indirekt, d. h. nach erfolgter Inversion.

---

[23]) Einige der hier angeführten Resultate wurden in dem vorangehenden Texte nicht näher besprochen.

Die Sprofshefe vermag Stärke weder in alkoholische Gärung zu versetzen, noch auch nur zu saccharifizieren.

Die Sprofshefe hat sich an eine spezifische Nahrung akkomodiert. In künstlichen Nährstoffkombinationen gezogen, büfst sie ihre Gärtüchtigkeit teilweise bis ganz ein.

Sie verträgt in günstigem Nährsubstrate eine gewisse saure Reaktion.

Die Sprofshefe scheidet ein chemisch wirksames Enzym, das sog. Invertin, aus, welches gewisse Zuckerarten (Disaccharate) invertiert, Stärke auch in gequollenem Zustande aber nicht verändert.

Die angeführten Bakterien (Milchsäurebakterien, Habbakterien, Sauerteigbakterien, Mehlbakterien, Bakterien aus Cerealinlösung) werden durch 1 Proz. Weinsäure stark geschädigt.

Die Bakterien des Mehles und des Sauerteiges bewirken Säuregärungen. Nie ist es mir aber gelungen, bei denselben eine saccharifizierende Wirkung auf Stärke zu konstatieren, ebensowenig bei den Milchsäurebacillen und den Bakterien eines Kleieauszuges.

Dagegen enthalten Mehl, ja schon ungekeimte Cerealienfrüchte ein diastatisches Enzym von energischer Wirkung, das sog. Cerealin.

Dasselbe stimmt in allen seinen geprüften Eigenschaften mit Diastase überein, ist vielleicht damit identisch.

Bei der Saccharifikation der Stärke durch Cerealin entsteht Maltose.

Die Maltose ist wahrscheinlich direkt gärungsfähig.

Die Wirksamkeit des Cerealins wird durch Weinsäure (Säuren überhaupt) aufgehoben.

Milchsäure entsteht bei Abwesenheit von Mikroben nicht unter dessen Einflufs.

Die Wirkung des Invertins und Cerealins ist eine rein chemische, sie kommt ohne die Thätigkeit von Mikroorganismen zu Stande.

Physiologische Gifte beeinträchtigen dieselbe nicht, vorausgesetzt, dafs sie mit dem ungeformten Fermente keine tiefergreifende chemische Veränderung eingehen.

Hauptresultat:

Die normale Brotgärung ist eine alkoholische, ob man nun als Lockerungsmittel Hefe, Hab oder Sauerteig verwende. Als einzig wesentlicher Gärorganismus ist die Sprofshefe zu betrachten. Als Gärmaterial dient derselben die Maltose, welche aus einem Teile der Stärke des Mehles unter Einwirkung des Cerealins entsteht. Bakterien

sind für die normale Brotgärung eine unnötige Verunreinigung und absolut entbehrlich. Das Aufgehen des Brotteiges wird in erster Linie bedingt durch die bei der alkoholischen Gärung auftretende Kohlensäure. Ferner sind infolge der durch die Backofentemperatur bedingten Expansion resp. Vergasung an der hebenden Wirkung beteiligt: Luft, Alkohol und Wasser und weiterhin in accessorischer, untergeordneter Weise noch allfällige durch Bakterien gebildete flüchtige Fettsäuren.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Die Einwirkung von Titanchlorid auf Phenol studierte A. Schumann und erhielt die erste organische Titanverbindung aus der aromatischen Reihe, indem er chemisch reines Phenol in wasserfreiem Benzol gelöst tropfenweise mit reinem Titanchlorid im Verhältnis $TiCl_4 : 4C_6H_5OH$ bei guter Kühlung versetzte. Nach beendigter Reaktion wurde die Masse behufs Verdrängung der in grofser Menge auftretenden Salzsäure längere Zeit im Wasserbade am Rückflufskühler erhitzt, indem gleichzeitig ein Strom vollkommen trocknen Wasserstoffgases durchgeleitet wurde. Beim Abkühlen schieden sich dunkelrote Krystalle aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt werden konnten. Die Krystalle zersetzen sich in feuchter Luft und im Wasser schnell in Phenol, Titansäure und Salzsäure; sie haben die Zusammensetzung $(C_6H_5O)_4TiHCl$, und sind also die Chlorwasserstoffverbindung des Titansäurephenylesters. *(Berichte d. chem. Gesellschaft 21, p. 1079.)*

Über die Oxydation der Obfine und der Alkohole der Allylalkoholreihe berichtet Georg Wagner. Es galt bisher als feststehende Thatsache, dafs die Obfine und die mit ihnen korrespondierenden Alkohole bei der Oxydation an der Stelle der doppelten Bindung gespalten würden. Wagner fand nun aber, dafs bei Oxydationen mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung aus den Obfinen Glykole und aus den Alkoholen Glycerine als Hauptprodukte entstehen. Äthylen liefert z. B. das gewöhnliche Glykol. Isobutylen gibt Isobutylenglykol u. s. w. Das Obfin spaltet hierbei aus zwei Molekülen Wasser zwei Hydroxyle ab und verbindet sich mit denselben, während der Wasserstoff das Permanganat reduziert unter Wasserbildung:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{l} HO.H \\ HO.H \end{array} + O = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + H_2O.$$

Äthylen — Glykol

Eine direkte Spaltung an der Stelle der doppelten Bindung findet bei der Oxydation niemals statt, und die bisher als Spaltungsprodukte betrachteten Verbindungen entstehen durch weitere Oxydation der primär gebildeten Additionsprodukte: Glykole und Glycerine. *(Berichte d. chem. Gesellschaft 21, 1230.)*

Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf ameisensaures Natrium. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkte das Phosgengas nicht auf das Natriumacetat ein. Als letzteres jedoch auf etwa 140° erwärmt wurde, destillierte langsam eine farblose Flüssigkeit über, während das gleichzeitig entwickelte Gasgemenge sich in zweckentsprechender Weise in Kohlendioxyd, welches sich in der Kalilauge löste, und in Kohlenoxyd trennen liefs. Das flüssige Destillat erwies sich als Ameisensäure, der Rückstand in der Retorte als Chlornatrium. R. Otto nimmt an, dafs zunächst gemäfs der Gleichung:

$$\begin{matrix} HCOONa \\ HCOONa \end{matrix} + COCl_2 = \begin{matrix} HCO \\ HCO \end{matrix}\!\!>\!O + CO_2 + 2NaCl$$

Ameisensäureanhydrid entsteht und dafs dieses sofort nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} HCO \\ HCO \end{matrix}\!\!>\!O = HCOOH + CO$$

in Kohlenoxyd und Ameisensäure zerfällt.

Unter denselben Verhältnissen erhält man aus Natriumacetat wirklich Essigsäureanhydrid, es scheint demnach die Existenzfähigkeit des Ameisensäureanhydrides nicht die geringste Wahrscheinlichkeit zu besitzen. *(Berichte d. d. chem. Gesellschaft 21, p. 1267.)*

Zur Kenntnis der Seide bringt Th. Weyl neue Erfahrungen. Schon Mulder hatte gefunden, dafs Seide durch rauchende Salzsäure in der Kälte gelöst wird. Aus dieser Lösung läfst sich, wie Weyl festgestellt hat, ein Körper von konstanter Zusammensetzung isolieren, welcher den Charakter einer einheitlichen chemischen Verbindung besitzt, der Seide noch sehr nahe steht und wie diese zu den Albuminoiden (Proteïden) gehört. Weifse, bereits technisch degommierte Seide wird durch Digestion mit kalter 5proz. Natronlauge, Auspressen, Waschen mit 5proz. Salzsäure und Waschen mit Wasser gereinigt, darauf zunächst auf dem Wasserbade und dann bei 100° getrocknet. Die so gereinigte Seide übergiefst man mit so viel Salzsäure von 1,20 spez. Gewicht, dafs die Seide darin bei anhaltendem Rühren mit dem Glasstabe binnen wenigen Minuten zerfliefst. Die Lösung wird durch Glaswolle filtriert und dann unter gutem Umrühren und starker Kühlung in viel 90proz. Alkohol (auf 5 g Seide 400 ccm) eingetragen. Bald gesteht das Ganze zu einer durchscheinenden Gallerte, welche man nach 24 Stunden auf dem Filter abtropfen läfst, mit Alkohol nachwäscht und dann chlorfrei wäscht. Die Masse wird noch feucht vom Filter genommen, in viel Alkohol verteilt, zuletzt in absolutem Alkohol völlig entwässert, mit absolutem Äther behandelt und im Vacuum über Schwefelsäure in dünner Schicht getrocknet. Der Körper zerfällt dann zu einem weifsen, leicht zerreiblichen Pulver. Weyl bezeichnet ihn als Sericoïn. Er steht dem Fibroïn sehr nahe, von welchem er sich zunächst durch einen um ein Prozent niedrigeren Stickstoffgehalt unterscheidet. Weitere Mitteilungen wird Verfasser demnächst machen. *(Berichte d. d. chem. Gesellschaft 21, p. 1407.)*

Über Narceïn. Wie Ad. Claus und Al. Meixner berichten, kommt dem reinen Narceïn von der Formel $C_{23}H_{29}NO_6$ der Schmelzpunkt 162° zu. Durch Oxydation des Narceïns in verdünnter schwefelsaurer Lösung durch Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur erhielten die Verfasser aus dem grün fluorescierenden Filtrate eine schön krystallisierende Säure, die Narceïnsäure, welche aus heifsem Wasser in fast farblosen, glänzenden Kryställchen krystallisiert. Dieselben enthalten 3 Mol. Krystallwasser und entsprechen der Formel: $C_{15}H_{15}NO_8 + 3H_2O$. Die Narceïnsäure ist dreibasisch und bildet dementsprechend drei Reihen von Salzen.

Das Trinatriumsalz $C_{15}H_{12}Na_3NO_8$ wird durch Alkohol aus der wässerigen Lösung gefällt. Es ist in Wasser leicht löslich und gibt mit Silbernitrat einen weifsen amorphen Niederschlag von narceïnsaurem Silber $C_{15}H_{12}Ag_3NO_8$. Das Dinatriumsalz $C_{15}H_{13}Na_2NO_8 + 5H_2O$ wird erhalten, indem man die Lösung des ersteren mit der berechneten Menge Narceïnsäure versetzt. Es krystallisiert aus der eingeengten Lösung in kleinen Nädelchen.

Beim Erhitzen der Narceïnsäure auf 180—200° zerfällt dieselbe fast glattauf in Kohlensäure, Dimethylamin und eine neue Säure von der Zusammensetzung $C_{12}H_8O_6$:

$$C_{15}H_{15}NO_8 = CO_2 + (CH_3)_2HN + C_{12}H_8O_6.$$

Man erhält diese Säure, welche Verfasser als eine Dioxynaphtalsäure bezeichnen, aus dem Schmelzrückstand am leichtesten rein durch Sublimation. Sie bildet lange, schneeweifse, meist federartig verzweigte Nadeln, die bei 162° schmelzen, ist in Äther und Chloroform leicht, dagegen in Alkohol und heifsem Wasser nur wenig löslich. Die aus Wasser umkrystallisierte hat denselben Schmelzpunkt und dieselbe Zusammensetzung wie die sublimierte, es tritt also bei der Sublimation eine Anhydridbildung nicht ein.

Das neutrale Natriumsalz $C_{12}H_6Na_2O_6 + 6H_2O$ krystallisiert in kleinen, farblosen Nadeln; das neutrale Baryumsalz $C_{12}H_6BaO_6 + 2H_2O$ bildet kleine sternförmig gruppirte Nädelchen.

Aus dieser Untersuchung ergibt sich mit Sicherheit, dafs das Narceïn in naher Beziehung zum Naphtalin steht, über deren Natur weitere Untersuchungen noch näher entscheiden müssen. *(Journ. f. prakt. Chem. 37, p. 1.)*

Über Jodphenolsulfonsäuren. Nach den Angaben von Dr. Lassar in der Naturforscherversammlung zu Wieden soll das von Trommsdorff in den Handel gebrachte „Sozojodol" eine Monojodparaphenolsulfonsäure von der Formel $C_6H_3 . J . OH . SO_3 - OH$ sein und 42 Proz. Jod enthalten. Fr. Kehrmann's Untersuchung hat aber jetzt gezeigt, dafs das schwer lösliche „Sozojodol No. I" keine Monojodphenolsulfonsäure darstellt, sondern das primäre Kaliumsalz einer Dijodphenolsulfonsäure. Das lufttrockene Salz hat die Zusammensetzung $C_6H_3J_2KSO_4 + 2$ aq. Löst man ein Molekül paraphenolsulfonsaures Kalium in überschüssiger, etwas verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure und fügt unter stetem Umschwenken 1 Atom Jod in Gestalt einer gemischten Lösung der berechneten Mengen Jodkalium und jodsaures Kalium allmählich hinzu, so beginnt nach kurzer Zeit die Flüssigkeit lange, weifse Nadeln auszuscheiden, welche obiges primäre Kaliumsalz darstellen und identisch mit dem „Sozojodol I schwer löslich" der Firma H. Trommsdorff ist.

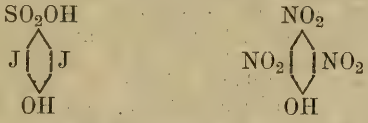
Löst man dieses Salz in heifsem Wasser und neutralisiert mit Kaliumcarbonat, so krystallisiert aus der sehr konzentrierten Lösung das sekundäre Salz $C_6H_2K_2J_2SO_4$. Die freie Säure erhält man durch Zersetzung des primären Baryumsalzes, dargestellt aus dem primären Kaliumsalz durch Umsetzung mit Chlorbaryum, mit der gerade hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure. Die freie Säure krystallisiert dann in grofsen, monosymmetrischen Prismen, welche Krystallwasser enthalten, das sie, über Schwefelsäure getrocknet, verlieren.

In einer Abhandlung über denselben Gegenstand bestätigt E. Ostermayer, Mitinhaber der das „Sozojodol" in den Handel bringenden Firma, die Angabe Kehrmann's, dafs das schwer lösliche Sozojodol das saure Kaliumsalz der Dijodphenolsulfonsäure ist, während das leicht lösliche Sozojodol das entsprechende Natriumsalz $C_6H_3J_2NaSO_4 + 2H_2O$ darstellt. Das primäre Kaliumsalz ist nach Ostermayer's Angabe

wasserfrei. Wie O. bemerkt, sind ihm selbst diese Verhältnisse schon seit längerer Zeit bekannt gewesen und von ihm „an kompetenter Stelle niedergelegt“; wo? sagt der Verf. nicht.

Auch Fr. Kehrmann bringt noch eine weitere Abhandlung zur Sache und weist nach, dafs die freie Säure die Struktur hat.

Die Dijodparaphenolsulfonsäure $C_6H_2OHJ_2SO_3H + 3\,H_2O$ bildet bis 5 mm grofse, farblose, prismatische Krystalle. Sie läfst sich durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure leicht in Pikrinsäure überführen:



was ihre Konstitution erklärt. *(Journ. f. prakt. Chem. 37, p. 9; 37, p. 213 u. 37, p. 334.)*

Mit Untersuchungen über Schlagwetter befafste sich Br. Franke. Nach den neueren Untersuchungen glaubte man gefunden zu haben, dafs der Kohlenstaub, gemischt mit 3 bis 5 Proz. Methan enthaltender Luft, die Schlagwetter herbeiführe, aufserdem machte man in jüngster Zeit die Falb'schen „kritischen Tage“ verantwortlich für die Bildung der Schlagwetter. Beides ist nach Franke, welcher während eines längeren Zeitabschnittes regelmäfsig Beobachtungen, Temperatur- und Barometermessungen und Analysen der Grubengase in ein und derselben Grube — in dem Veteranen- und Hoffnungsschachte des Lugauer Steinkohlenbauvereins — ausführte, durchaus irrig.

Die Meinungen der Berg-Ingenieure über den Aggregatzustand, in welchem das Grubengas in den Steinkohlen vorkommt, sind geteilt. Ein Teil nimmt an, dafs das Gas in den Poren der Kohlen stark komprimiert enthalten ist, während die anderen behaupten, das Methan sei in tropfbar flüssiger Form in den Kohlen vorhanden. Letztere Annahme ist unrichtig, da Grubengas bei einer Temperatur von 20 bis 25°, wie sie die Steinkohlen in den Gruben besitzen, durch keinen auch noch so starken Druck kondensierbar ist. Aufserdem müfste dann auch der gleichzeitig in den Kohlen vorhandene Stickstoff in tropfbar flüssigem Zustande sich befinden, welche Annahme von vornherein hinfällig erscheint. Das Methan ist gasförmig vorhanden, allerdings unter beträchtlichem Drucke. Die speziellen Untersuchungen des Verfassers führten im wesentlichen zu folgenden Ergebnissen: Jede Bergverwaltung mufs sich Klarheit verschaffen über die Zusammensetzung der Gase, die in den Kohlenflötzen ihrer Gruben vorkommen. Nach der Zusammensetzung der in den Kohlen enthaltenen Gase kann man die Gruben in drei Klassen einteilen:

1. Gruben, in deren Kohlen- und Gebirgsschichten ein Gas enthalten ist, welches infolge eines geringen Methan- und hohen Stickstoffgehaltes nicht brennbar ist.
2. Gruben, deren Kohlen ein Gas einschliefsen, das zwar brennbar ist, jedoch mit Luft gemengt keine explosiven Gasgemische erzeugt.
3. Gruben, in deren Kohlen- und Gebirgsschichten ein Gas vorkommt, welches mit Luft gemengt explosive Gasgemische erzeugt.

In Gruben der zweiten Klasse mufs man besonders beim Abbau der Kohlen in steigender Strecke vorsichtig sein. Diese Orte müssen in den Gruben gut ventiliert werden. An solchen Stellen ist bisweilen eine Gasprobe zu entnehmen und auf ihren Sauerstoff- und Kohlensäuregehalt zu untersuchen, wodurch man sich leicht überzeugen kann, ob die Ventilation an diesen Orten eine ausreichende ist.

In den Gruben der dritten Klasse, den eigentlichen Schlagwetterzechen, mufs man sich der saugenden Ventilation bedienen, **nicht** der blasenden, welche unter Umständen durch Mischen der plötzlich aus den Spalten in das Arbeitsfeld eintretenden Methane mit der Luft ein Gasgemenge bewirken kann, das, zur Entzündung gebracht, die gefährlichsten Explosionen hervorruft. In diesen Gruben mufs besonders grofser Wert auf die Sauberkeit des Drahtnetzes an den Sicherheitslampen gelegt werden; denn die gegenwärtig üblichen Sicherheitslampen, die neu in Bezug auf Sicherheit gegen die Entzündbarkeit brennender Gasgemische durchaus nichts zu wünschen übrig lassen, besitzen einen Mantel von Eisendrahtnetz, welcher sich im Gebrauche bald mit Rost überzieht. Dieser Rost beeinträchtigt als schlechter Wärmeleiter die Sicherheit der Lampe gegen die Entzündung der Schlagwetter; ferner setzen sich auf diesen verrosteten Eisendrähten leicht kleine Kohlenteilchen fest, die, falls im Innern der Lampe ein Gasgemisch verpuffend verbrennt, zur Entzündung gebracht werden und auf diese Weise die aufserhalb der Lampe befindlichen brennbaren Gase sich entzünden können. Verfasser schlägt deshalb vor, die Drahtnetze zu vernickeln oder aus einer Metallkomposition herzustellen. *(Journ. f. prakt. Chem. 37, p. 91 und 113.)*

In einer sehr scharfen Replik zu diesen Untersuchungen über Schlagwetter bemerkt Cl. Winkler unter anderem, dafs man mit voller Bestimmtheit festgestellt hat, dafs der Kohlenstaub auch ohne Anwesenheit irgend welchen brennbaren Gases Explosionen erzeugen kann. Für denjenigen, der der Entwickelung der Entstehung der Schlagwetter, der Ursache ihres wechselvollen Auftretens, der Verteilung des Methans im Wetterstrome nachspüren wolle, reichten die von Franke angewendeten Untersuchungsapparate und Methoden nicht aus. *(Journ. f. prakt. Chem. 37, p. 254.)*

Ueber die Gewinnung von tetrathionsauren Salzen aus Wackenroder's Lösung berichten Th. Curtius und F. Henkel. Neutralisiert man Wackenroder's Lösung, d. h. die saure Flüssigkeit, welche durch Sättigen von wässeriger schwefliger Säure mit Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung gewonnen wird, durch eine Basis, so besteht das Filtrat aus der Auflösung eines tetrathionsauren Salzes; wird dagegen dieselbe Flüssigkeit nur halb neutralisirt, so enthält das Filtrat neben Tetrathionaten auch Salze der Pentathionsäure nach Lewes. Die Neutralisation wird mit den entsprechenden Carbonaten ausgeführt und das Tetrathionat aus dem Filtrate mit Alkohol gefällt.

Das Baryumsalz $BaS_4O_6 + 2H_2O$ ist vollkommen identisch mit dem durch Behandlung von unterschwefligsaurem Baryum mit Jod erzeugten; es besteht aus einem silberglänzenden Gewebe feiner, gut ausgebildeter Krystalltäfelchen.

Versetzt man die neutralisierte Wackenroder'sche Lösung mit einem gleichen Volumen der ursprünglichen Flüssigkeit und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, schliefslich im Vacuum, so erhält man saure Tetrathionate. Der Rückstand wird gut abgesaugt, getrocknet und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Saure Tetrathionate waren bisher nicht dargetellt.

Das Zinksalz $Zn(HS_4O_6)_2$ krystallisiert aus Alkohol in kleinen verfilzten Nadeln. Das Salz ist etwas hygroskopisch und reagiert stark sauer.

Das saure Manganosalz $Mn(HS_4O_6)_2$ krystallisiert aus Alkohol in zart rosenrot gefärbten Täfelchen. *(Journ. f. prakt. Chem. 37, p. 137.)*

Über das Verhalten des Congorotes gegen einige Säuren und Salze berichtet Ernst Brücke. Die Arbeit ist zur auszugsweisen Wiedergabe nicht gut geeignet, es seien deshalb etwaige Interessenten auf das Original verwiesen. *(Monatsh. f. Chem. 9, p. 31.)*

In einer Arbeit **über die Bildung des Gallenfarbstoffes** kommt J. Latschenberger zu folgenden Ergebnissen: Der Gallenfarbstoff bezw. dessen Muttersubstanz (Choleglobin) geht aus dem Blutfarbstoff hervor bei gleichzeitiger Abspaltung eines dunkeln, eisenhaltigen Pigmentes (Melanin). Die Zerlegung findet in den Geweben auch aufserhalb der Zellen, in den Gewebslücken statt. Sowohl in den einzelnen Blutkörperchen als in den durch Zusammenfliefsen der Oicoide entstandenen Konglomeraten tritt diese Spaltung des Hämoglobins in eisenfreie Pigmente (Choleglobin) und in eisenhaltige Pigmente (Melanin) ein; sie ist bei den Blutkörperchen insofern eine unregelmäfsige, als sie in einzelnen sehr frühzeitig und in anderen sehr spät eintritt, welche Thatsache augenscheinlich durch die Verschiedenheit des Alters der einzelnen roten Blutkörperchen bedingt ist. *(Monatsh. f. Chem. 9, p. 52.)*

Über Doppelsalze von Sesquichloriden mit anderen Metallchloriden berichtet G. Neumann: Solche waren bis jetzt noch wenig studiert. Doppelsalze des Eisenchlorids erhielt Neumann, indem er viel Fe_2Cl_6 unter Erwärmen in rauchender Salzsäure von 1,19 spez. Gewicht löste, in diese heifse Lösung das betreffende Metallchlorid eintrug und durch Glaswolle filtrierte. Beim Erkalten krystallisierte das Doppelsalz aus. Er erhielt auf diese Weise Doppelsalze des Eisenchlorids mit den Chloriden von Kalium, Ammonium, Rubidium, Magnesium und Beryllium. Die Salze haben die allgemeine Formel $4R^{I}Cl, Fe_2Cl_6 + 2aq.$ bezw. $2R^{II}Cl_2, Fe_2Cl_6 + 2aq.$

Doppelsalze des Chromchlorids erhielt Verfasser, indem er Cr_2Cl_6 in 96—97 Proz. Alkohol löste und mit einer verhältnismäfsig kleinen Menge des Alkalichlorids am Rückflufskühler kochte, während Salzsäuregas in die Lösung geleitet wurde. Nach Verlauf einiger Zeit destilliert man die Mutterlauge und prüft das Destillat mit entwässertem Kupfervitriol auf Wassergehalt. Sobald die Flüssigkeit eine schwache Blaufärbung hervorruft, unterbricht man die Operation; es scheidet sich dann nach dem Erkalten die betreffende Verbindung als violettes Krystallmehl aus. Verfasser konnte so die Doppelsalze des Chromchlorids mit den Chloriden von Kalium, Rubidium, Ammonium, Magnesium und Beryllium darstellen; sie sind den Eisenchloriddoppelsalzen ganz analog zusammengesetzt. Verbindungen mit den Chloriden von Natrium, Lithium, Calcium, Strontium, Baryum und Zink konnte er nicht erhalten. *(Liebig's Ann. d. Chem. 244, p. 329.)* *C. J.*

Die Darstellung des Pikrotoxins aus den Früchten der Anamista Coccula nach B. v. d. Marck (vergl. S. 269) geschieht nach Mitteilung des Autors nicht durch Lösen des Pikrotoxins in Petroleumäther, worin es fast unlöslich ist, sondern durch Entfernen des Fettes mittelst desselben, welches bis zu 20 Proz. in den Früchten enthalten ist. Nach Entfernung des Fettes nimmt dann Äther das Pikrotoxin leicht und fast farblos auf. (Berichtigung seitens B. v. d. Marck's.) *Rdt.*

Vom Auslande.

Die bei der Alkoholgärung entstehenden Basen sind aus den Rückständen der Fuselöldestillation von Morin durch Sättigen mit Salzsäure und Zersetzen des Produktes durch Destillation mit einem Alkali isoliert worden. Durch Fraktionierung liefs sich dann gewinnen eine bei 155° bis 160°, eine bei 171° bis 172° und eine bei 185° bis 190° siedende flüchtige Base. Nur die zweite, reichlichste derselben, wurde näher untersucht und als nach der Formel $C^7H^{10}N^2$ zusammengesetzt erkannt. Sie bildet eine farblose, sehr bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr unangenehmem, entfernt an Pyridinbasen erinnerndem Geruch und 0,982 spez. Gewicht. In Wasser, Weingeist und Äther ist sie sehr leichtlöslich, reagiert nur wenig auf Lackmus und gibt mit Platinchlorid ein leichtlösliches krystallisierbares Doppelsalz, sowie mit den gewöhnlichen Alkaloidreagentien Niederschläge.

Nach Wurtz wirken diese Gährungsalkaloide auf kleinere Tiere mäfsig giftig, wobei sie allen Organen ihren eigentümlichen Geruch erteilen und Kongestionszustände in denselben hervorrufen.

Übrigens weist Taret darauf hin, dafs er eine mit der oben näher beschriebenen übereinstimmende Base $C^7H^{10}N^2$ schon vor einiger Zeit durch Einwirkung von freiem oder an organische Säuren gebundenem Ammoniak auf Glykose erhalten und β-Glykosine getauft hat, und dafs dieselbe damals von Dujardin-Beaumetz nur schwach giftig gefunden wurde.

Auch die Grofsindustrie ist schon längst auf diesen Gehalt der Alkoholdestillationsrückstände, des sogenannten Phlegmas, an flüchtigen Basen aufmerksam geworden und Lindet hat dieselben in einer Menge solcher Materialien quantitativ bestimmt. Er fand pro Liter gewonnenen Alkohols oder 0,5 l Phlegma die nachbezeichneten Mengen von Milligrammen, auf die bei 170° siedende Basis berechnet: Cognac 1,29, Apfelbranntwein 1,35, Tresterwein 1,40, Rum von Réunion 3,07, von Guadeloupe 2,54, von Martinique 5,30, Fruchtbranntwein, je nachdem das Gut mit Säure oder Malz verzuckert worden war, 0,52, 0,66 0,40, Genever 0,86, Rübensprit 0,84, 1,04, 2,86, Rübenmelassesprit 16,23, 18,09, 19,24 und 23,05 mg. Die Bestimmung erfolgte durch Berechnung aus dem bei der Zersetzung der Basis erhaltenen und in titrierte Säure geleiteten Ammoniak. Aus obigen Zahlen ergibt sich, dafs die geringsten Mengen solcher Basen dann entstehen, wenn der Gärungszucker durch Umsetzung von Stärkemehl durch Säuren gebildet wurde, dafs bei der durch Hefe bewirkten Gärung mittlere, sehr grofse Mengen aber dann auftreten, wenn die Verhältnisse so liegen, dafs, wie bei der Melasse, diese Basen schon vor der Gärung durch lange dauernde Einwirkung von Mikroorganismen auf das Gärungsmaterial entstanden sein können. Eigentümlich erscheint auch der Umstand, dafs gerade in den als Getränke geschätzten Spirituosen nicht unerhebliche Mengen jener angeblich gesundheitsschädlichen Substanzen vorkommen. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 384, 386, 387, 388.)*

Eine Fälschung der Essigsäure, welche nicht einmal, sondern wiederholt von Massol beobachtet worden ist, scheint das bekannte „alles schon einmal dagewesen“ Lügen strafen zu wollen. Handelt es sich doch um einen betrügerischen Zusatz von Glykose zu gewissen, für Speisezwecke bestimmten Handelssorten Essigsäure behufs Erhöhung ihres spez. Gewichts. Die Untersuchung ergab bei einem spez. Gewichte, welches einem Essigsäuregehalt von 62 Proz. entsprach, nur 31 Proz. Essigsäure neben 62 Proz. Wasser und einem bei 100° nicht flüchtigen

Verdunstungsrückstand von nahezu 7 Proz. Dieser Rückstand bestand zur Hälfte aus Kupferlösung reduzierenden Substanzen, gerade so wie viele Glykosesorten des Handels, und hinterliefs beim Einäschern etwa 2 Proz. eines Rückstandes, welcher fast ausschliefslich Calciumsulfat war. Es unterliegt sonach keinem Zweifel, dafs man einen Glykosezusatz zur Essigsäure gemacht hat, um dieselbe für diejenigen, welche den Säuregehalt nur mit der Senkwage anstatt durch das Sättigungsvermögen bestimmen, doppelt so stark erscheinen zu lassen, als sie in Wirklichkeit war. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 248.)*

Ebullioskop heifst ein vielfach in Gebrauch gezogenes Instrument, womit man den Weingeistgehalt eines Weines mittels Bestimmung seiner Siedetemperatur ermittelt. Kopp macht nun darauf aufmerksam, veranlafst durch viele an ihn gelangte Klagen über angebliche Unzuverlässigkeit des Apparates, dafs derselbe allerdings nur für eine bestimmte Höhenlage des Ortes, an welchem damit gearbeitet wird, richtig sein kann und dafs es notwendig wird, eine Umrechnung vorzunehmen, wenn in anderen Höhen Bestimmungen damit gemacht werden sollen. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 252.)*

Das örtliche Vorkommen des Atropins in der Belladonnapflanze hat de Wèvre untersucht. Er fand, dafs sich das Alkaloid in der Epidermis und in der Nähe der beiden Baststränge konzentriere, und zwar gelte die Anhäufung in der Epidermis für alle Organe. Weder im Baste selbst, noch im Holze oder Cambium konnte Atropin mittels des zur Anstellung der mikrochemischen Reaktion benutzten Jodjodkaliums nachgewiesen werden. Mit vorschreitendem Alter der Pflanze nimmt der Alkaloidgehalt ab unter gleichzeitiger, fast ausschliefslicher Konzentration in der Rinde. *(Bull. de la Soc. B. de microsc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 262.)*

Der Strophanthussamen des Handels ist vorläufig noch ein recht wechselndes Ding und es scheint, dafs nach dem einen Lande diese, nach dem anderen jene Sorte mit Vorliebe importiert wird. Ohne die so wünschenswerte Aufklärung über die Abstammung des Samens und seiner einzelnen Sorten zu bringen, stellt Blondel fest, dafs auf dem französischen Markte zur Zeit folgende vier Sorten von Strophanthussamen vorkommen:

1. Strophanthus du Niger: Braune, ovale, nach oben sanft zugespitzte, auf der einen, mit einer zur halben Länge reichenden Falte versehenen Seite stärker als auf der anderen gewölbte Samen, kurz, sammtartig, schimmernd behaart, 10 bis 18 mm lang.
2. Strophanthus Kombé: Grünlich oder graugrün, kurz zugespitzt, am Grunde stumpfer als obige, gewölbt wie jene, mit kurzen, schillernden, etwas streifig angeordneten Haaren, narkotisch riechend, 12 bis 22 mm lang.
3. Strophanthus glabre du Gabon: Braun, sehr länglich geformt, völlig kahl, wenig gewölbt oder auf der Bauchseite sogar vertieft, hier mit einer bis zur Mitte laufenden und da in eine spindelförmige Verbreiterung endenden Falte versehen, 16 bis 20 mm lang.
4. Strophanthus laineux du Zambèze: Graugrün, oval, dicht mit bis zu 4 mm langen, glänzenden Seidenhaaren besetzt, welche den nur halb so grofsen Samen 12 bis 16 mm lang erscheinen lassen und seine eigentliche braune Farbe verdecken.

Von Beschreibung, der nach Form und Gröfse ebenfalls verschiedenen Federkronen ist Abstand genommen, weil solche nur selten noch der Handelsware anhängen. Die beiden ersten Sorten sind die häufiger vorkommenden. Die dritte zeichnet sich durch den gröfsten Strophanthingehalt und entsprechend stärkere Wirkung aus, während die vierte an-

geblich in England zur Bereitung der Tinktur verbraucht werden soll. *(Journ. de Pharm. et de Chim., 1888, T. XVII, p. 249.)*

Fälschung von Strophanthussamen scheint ein neuerdings schwunghaft betriebenes Geschäft zu sein. Dafs fremdartige, nur im Aussehen ähnliche, aber weder in der Abstammung, noch in den Bestandteilen und der physiologischen Wirkung mit Strophanthus übereinstimmend, Samen im Handel vorkommen, teils für sich, teils mit echtem Strophanthus gemischt, ist schon länger bekannt. Nun hat aber Blondel entdeckt, dafs den echten Kombésamen sehr häufig 10 bis 20 Proz. anderer beigemengt wird, welchem die so charakteristische und aufserordentliche Bitterkeit bald ganz, bald teilweise fehlt. Ein Teil dieser Samen zeigt eine braune Farbe und die Haare der Oberfläche sind stellenweise verklebt, an solchen Stellen noch grünlich erscheinend. Es stellte sich unzweifelhaft heraus, dafs solchen Samen ihr Strophanthingehalt durch Alkohol ganz oder teilweise entzogen war, wobei auch Harz oberflächlich erweicht worden war und zur Verklebung einzelner Haarhäufchen Veranlassung gegeben hatte. Es kommen aber auch teilweise entbitterte Kombésamen ohne jene Verklebungen und ohne sehr deutliche Braunfärbung vor. Offenbar hatte man ihnen das Strophanthin durch sehr verdünnten Weingeist entzogen. Das Schlimmste bei diesem gemeinen Betruge ist, dafs der Arzt, welcher längere Zeit eine aus solchem entwerteten Samen bereitete Tinktur verordnet hat, sich allmählich an verhältnifsmäfsig hohe Gaben gewöhnt, welche in gleicher Stärke angewendet, zu Vergiftung führen müssen, wenn eine aus reinstem und kräftigstem Samen hergestellte Tinktur dispensiert wird. Das scheinbar einfachste Auskunftsmittel, statt der Samen nur das Strophanthin selbst zu verwenden, hat auch seine Schattenseiten, da, ganz abgesehen von den sehr kleinen Dosen, noch der Umstand ins Gewicht fällt, dafs nicht nur die chemischen Kenntnisse über die Strophanthusbestandteile noch sehr lückenhaft, sondern schon heute drei verschiedene Strophanthine nachgewiesen sind. Auch haben die klinischen Versuche gelehrt, dafs die Wirkung der Strophanthine sich mit derjenigen der Tinktur aus Samen keineswegs deckt, sondern ihr nicht ebenbürtig ist. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 297.)*

Über Strophanthin gingen bisher die Angaben noch etwas konfus aus- und durcheinander. Wühr und Bardet versicherte, als Spaltungsprodukt dieses Glykosids neben Zucker ein echtes Alkaloid, das Strophanthidin, erhalten zu haben, wies Catillon die Unmöglichkeit davon nach, da er keine Spur von Stickstoff im Strophanthin fand. Er entdeckte aber auch die Ursache der abweichenden Resultate von Bardet in einem zweiten, und zwar stickstoffhaltigen Glykosid der Strophanthussamen. Zieht man nämlich die mit Äther und Weingeist erschöpften Samen mit kochendem angesäuertem Wasser aus und überläfst diesen Auszug einer Art von freiwilligen Gärung, so kann man aus ihm neben einem Glykosid auch ein wohl charakterisiertes Alkoloid gewinnen. Während also das stickstofffreie Glykosid in Äther und Weingeist löslich ist, wird das noch unbenannte stickstoffhaltige hiervon nicht aufgenommen und nähert sich in mancher Hinsicht einerseits dem Amygdalin, andererseits dem Ineïn, konnte aber bisher nur amorph erhalten werden. Ferner wurde beobachtet, dafs das in Nadeln krystallisierende stickstofffreie Glykosid Strophanthin aus den Samen von Strophanthus Kombé viel heftiger giftig wirkt, als das aus den braunen, als Strophanthus glabre du Gabon im Handel vorkommenden Samen gewonnen. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 281.)*

Gehaltsbestimmungen von Strophanthussamen reihen sich jetzt endlich den zahllosen äufseren Beschreibungen der Samen an, während man in der Kenntnis der Abstammung der einzelnen Sorten noch kaum

vom Flecke gekommen ist. Catillon, welcher, nebenbei bemerkt, wie Blondel auch auf den geringen diagnostischen Werth des Längenverhältnisses der Federkronen aufmerksam macht, das innerhalb einer und derselben Frucht sehr wechselt, teilt folgende von ihm erhaltene Gehaltsprozentzahlen mit:

Sorte	Strophanthin	Öl	Extrakt
Strophanthus vom Niger	0,75, amorph	30, blafsgrün	13
„ „ „	0,9 , „	34, grüngelb	13
„ hispidus	0,65, „	31, gelb	13
„ Kombé	0,95, Nadeln	32, dunkelgrün	15
„ „ andere Sorte	1,8 , amorph	32, „	15
„ „ „ „	2,6 , „	32, „	15
„ ? „ „	0,44, „	35, gelb	8
„ wollig, vom Zambese	0,2 , „	22, grüngelb	4,6
„ glabre, „ Gabon .	5,0 , Blättchen	37, gelb	15

Das letztere in Blättern krystallisierende Glykosid wird von kalter Schwefelsäure nicht grün gefärbt, während sämtliche acht andere Strophanthine diese Reaktion geben. Offenbar steht man erst am Anfange der Kenntnis der chemischen Bestandteile der Strophanthussamen. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 334.)*

Vanillin in Lupinen hat sich nun den stets häufiger werdenden Beobachtungen von sehr verbreitetem Vorkommen dieses Körpers hinzugesellt. Campani und Grimaldi erhielten bei der Dampfdestillation von 16 Kilo der zerkleinerten Samen von Lupinus albus ein Destillat, welches auf ein Zehntel seines Volumens eingeengt, eine ausgesprochene nach Vanillin duftende Flüssigkeit hinterliefs, die damit befeuchtetes Lackmuspapier bald entfärbte. Mit ihrem doppelten Volumen Äther ausgeschüttelt, lieferte sie einen aus bräunlichen Nadeln bestehenden Rückstand, welcher in wässriger Lösung mit Tierkohle behandelt, zu einer vollkommen weifsen, krystallinischen Masse führte, der alle physikalischen und chemischen Eigenschaften des Vanillins zukamen, deren nur 0,04 g betragende Menge aber zur Feststellung der Identität auf dem Wege der Elementaranalyse zu gering war. Ebenso mufs es vorläufig noch dahin gestellt bleiben, ob das Vanillin in den Lupinen in freiem Zustande vorhanden oder ob es darin an eine andere Substanz gebunden ist, aus welcher es sich erst bei der Destillation abspaltet. *(L'Orosi, 1888, Febbr., p. 43.)*

Zum Nachweise von Phloroglucin ist empfohlen worden, zu dessen verdünnter Lösung die gelösten Nitrate von Anilin und Toluidin und dann wenig Kaliumnitrit zu bringen, worauf sich die Flüssigkeit etwas trübt, sich gelb, dann orange färbt und endlich einen zinnoberfarbenen Niederschlag von Azobenzolphloroglucin niederfallen läfst. Nun fanden Cazeneuve und Hugouneng zwar diese Angaben bestätigt, aber ferner auch, dafs Resorcin, Orcin und α-Naphtol diese Reaktion unter Umständen ebensogut geben, als Phloroglucin, so dafs also letzteres auf diesem Wege nicht identifiziert werden kann, besonders dann nicht, wenn die Möglichkeit des gleichzeitigen Vorhandenseins von Phenolen vorhanden ist. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 304.)*

Die relative Verwandtschaft der Metalle der Magnesiumgruppe zur Schwefelsäure versuchte Fink dadurch festzustellen, dafs er das frisch aus der Lösung seines Sulfats mittelst Natronhydrats gefällte Metallhydroxyd mit der Lösung einer äquivalenten Menge eines anderen Metallsulfats drei Stunden lang unter eifrigem Bewegen im Wasserbade digerierte und dann die Zusammensetzung der Lösung sowie die des Niederschlages analytisch feststellte. Es fällten hiernach die untengenannten Basen aus

den nebenstehenden Sulfaten die in der dritten Reihe angegebenen Prozentmengen der in letzteren enthaltenen Metalle:

Basis	Sulfat	Ausgefällter Anteil
Zink	Kupfer	alles Kupfer,
Kupfer	Eisen	60,8 Proz. Eisen,
Magnesium ..	Eisen	71,2 Proz. Eisen,
Kobalt	Mangan.....	14,7 Proz. Mangan,
Nickel	Mangan......	12,3 Proz. Mangan,
Kupfer	Magnesium...	nichts,
Magnesium ..	Nickel	60,5 Proz. Nickel,
Eisen......	Mangan.....	kein Mangan,
Zink	Nickel	wenig Nickel,
Magnesium ..	Mangan.....	71 Proz. Mangan.

Auffallend erscheint hier die Leichtigkeit, mit welcher im Eisensulfat das Eisen durch Kupfer unter Ausscheidung von Ferrohydroxyd ersetzt wird. *(Soc. chim. de Par. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 270.)*

Die Trennung von Antimon und Zinn im Gang der Analyse und speziell bei Untersuchung von Legierungen dieser beiden Metalle läfst sich nach Loviton in ungeahnt einfacher Weise dadurch bewerkstelligen, dafs man die beiden in konzentrierter Salzsäure löst, wenn nötig, unter Zuhilfenahme kleiner Mengen von Salpetersäure oder Kaliumchlorat, und dann mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt. Aus so stark saurer Lösung fällt eingeleiteter Schwefelwasserstoff nur das Antimon, aber kein Zinn. Man sammelt alles ausgeschiedene Schwefelantimon auf Glaswolle und wäscht mit einer Mischung aus gleichen Teilen Salzsäure und Schwefelwasserstoffwasser aus. Wird nun das Filtrat mit der nötigen Menge Wasser verdünnt und etwa noch weiter Schwefelwasserstoff eingeleitet, so fällt nun auch das Schwefelzinn aus. Die ganze Methode gründet sich, wie man sieht, darauf, dafs aus sehr stark saurer Lösung nur das Antimon, nicht aber das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt wird. Aus den so gesondert erhaltenen Sulfiden lassen sich die betreffenden Metalle als solche in eleganter Weise gewinnen und bestimmen, indem man das Sulfit in einer frisch bereiteten Lösung von Einfachschwefelnatrium aufnimmt und nun die Flüssigkeit der Elektrolyse unterwirft, wobei das Metall sich als feste, zusammenhängende Schicht am negativen Pol abscheidet, abgenommen, gewaschen und gewogen wird. *(Journ. de Pharm. et de Chim., 1888, T. XVII, p. 361.)*

Ein Doppelkarbonat von Silber und Kalium entsteht, wenn man zu einer konzentrierten Lösung von Kaliumkarbonat, welche man mit etwas Kaliumbikarbonat versetzt hat, eine kleine Menge von Silbernitratlösung hinzufügt. Der anfänglich amorphe gelblichweifse Niederschlag geht nach einiger Zeit in farblose, mikroskopische Krystalle des oben genannten Doppelsalzes über, welche sich beim Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser unter Gelbfärbung zersetzen. Unzersetzt sind sie nach der Formel $AgKCO^3$ zusammengesetzt, zerfallen beim gelinden Erwärmen in eine Mischung von Kaliumkarbonat und Silberoxyd und geben in höherer Temperatur Sauerstoff aus. Bei Verwendung von Natriumkarbonat an Stelle des Kaliumkarbonats schien sich zwar ein ähnliches Silberdoppelsalz mit Natrium zu bilden, doch konnte dasselbe nicht isoliert werden. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim., 1888, T. XVII, p. 381.)*

Verunreinigung von Lithiumsalicylat mit Natriumsalicylat darf wohl als Verfälschung bezeichnet werden, wenn der Gehalt an letzterem bis zu 15 Proz. steigt, wie dieses bei dem von französischen Drogenhandlungen geführten Präparat vorkommen soll. Guyot hat den guten Geschmack

gehabt, hierfür die Deutschen verantwortlich zu machen, welche das zur Herstellung des Lithiumsalicylats dienende Carbonat angeblich meist in äufserst unreinem Zustande den armen Franzosen aufhängen sollen, Man wird berechtigt sein, diesen Vorwurf als unberechtigt zurückzuweisen, so lange nicht Beweise für denselben im Einzelnen erbracht sind. *(Rép. de Pharm. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 307.)*

Eine neue Bildungsweise der Safranine ist von Barbier und Vignon aufgefunden worden. Sie gingen von der Vermutung aus, dafs bei der Einwirkung von Amidoazobenzol auf Nitrobenzol in Anwesenheit eines Wasserstoff entbindenden Reduktionsmittels, also hier Eisen und Salzsäure, sich Phenosafranin bilden werde, indem das Nitrobenzol gleichzeitig den Sauerstoff und das Anilin liefern könne, welche zum Zustandekommen folgender Reaktion erforderlich sind: $C^{12}H^{11}N^3 + C^6H^5NO^2 + HCl + H^2 = 2H^2O + C^{18}H^{15}N^4Cl$. Das Experiment hat diese Voraussetzungen vollkommen bestätigt. Das erhaltene Safranin bildet gute Krystalle, löst sich in Wasser und Weingeist mit roter Farbe und wird aus wässeriger Lösung durch Alkalien nicht abgeschieden. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit grüner, durch Wasserzusatz in blau und rot übergehender Farbe auf. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 436.)*

Zur Bestimmung von Nitriten bedient sich Vivier der Millon'schen Reaktion, jedoch mit der Modifikation, dafs er die Kohlensäure absorbieren läfst und den Stickstoff mifst. Dabei ist zu bemerken, dafs man natürlich nur die Hälfte des entwickelten Stickstoffes auf Rechnung der Nitrite setzen darf, denn $2CO(NH^2)^2 + N^2O^3 = 4N + CO^2 + (H^4N)^2CO^3$. Das Verfahren besteht also im Erwärmen der betreffenden nitrithaltigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und Harnstoff im Kohlensäurestrom. Aus dem weggehenden Gase wird in einem geeigneten Apparate die Kohlensäure durch Kalilauge weggenommen, der Rest gemessen und dessen halbes Volumen als Stickstoff aus dem Nitrit verrechnet. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 520.)*

Die Bestimmung der Chloride im Harn erfolgt meist durch Titration mit Silbernitrat unter Benutzung von Kaliumchromat als Indikator. Der Unterschied der einzelnen Methoden besteht wesentlich in der Vorbereitung der zu titrierenden Flüssigkeit. Brignone hat diese verschiedenen Wege verglichen und teilweise verbessert, so z. B. die Mohr'sche Methode in folgender Weise: Von dem zu untersuchenden Harn werden 10 ccm mit ebensoviel einer 0,5 proz. Kaliumpermanganatlösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand geglüht, mit Wasser ausgezogen und die Flüssigkeit auf 100 ccm gebracht. Das von dem Genannten etwas abgeänderte Verfahren von Denigès läfst 10 ccm Harn mit 2 ccm 10 proz. Schwefelsäure und 10 ccm 0,5 proz. Permanganatlösung kochen, nach dem Erkalten einen geringen Ueberschufs frisch gefällten Calciumcarbonats zufügen, welches natürlich völlig chlorfrei sein mufs, hierauf filtrieren und durch Nachwaschen des Filters 100 ccm Flüssigkeit gewinnen. Bei letzterem Verfahren macht sich der schädliche Einflufs gleichzeitig vorhandener Sulfate und Nitrate weit weniger geltend. Von dem im Harn vorhandenen Gesamtchlor sollen 7—19 Proz. auf chlorhaltige organische Substanz kommen. Zur Unterscheidung dieses Chlors von dem als Chloride vorhandenen wird zuerst das letztere aus dem salpetersauer gemachten Harn durch Silbernitrat gefällt und dann erst das eingeengte und vom Silberüberschufs befreite Filtrat mit Soda eingedampft, der Rückstand geglüht und mit Wasser ausgezogen. Im Auszug ist dann mit Silberlösung das organische Chlor bestimmbar. *(Annali di Chim. e Farmacol. 1888, Margo, p. 137.)*

Die Stickoxydul-Anästhesierung nach Bert'scher Methode wird bekanntlich in der Weise ausgeführt, dafs man jenes Gas mit Sauerstoff gemischt unter höherem Druck einatmen läfst. Martin suchte nun festzustellen, ob bei verlängerter Einatmung eines solchen Gemisches ähnliche schlimme Zufälle zu besorgen sind, wie sie bei Inhalation von Chloroform- und Ätherdämpfen auch dann vorkommen, wenn die letzteren in so starkem Grade mit Luft verdünnt sind, dafs sie eine völlige Anästhesierung überhaupt nicht mehr erreichen lassen. Es fand sich nun, dafs bei jenen Lustgassauerstoffeinatmungen giftige Produkte sich nie im Organismus anhäufen, also auch von einer schädlichen oder gefährlichen Folge grofser Verlängerung dieser Inhalationen keine Rede sein kann. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 528.)*

Stickoxydul, bei Strychninvergiftungen eingeatmet, soll nach Gaglio, welcher Tierversuche in dieser Richtung anstellte, von vorzüglicher Wirkung sein, indem unter seinem Einflusse zugleich mit der Anästhesie, welche es hervorruft, die tetanischen Erscheinungen schwinden oder doch sehr herabgemindert werden. Dabei hat es vor dem Chloroform den grofsen Vorteil, dafs nicht wie bei diesem, der Empfindungslosigkeit ein Stadium der Aufregung vorhergeht, während dessen sich die Gefahren der Strychninwirkung ja noch erhöhen würden, sondern dafs sogleich allgemeine Anästhesie eintritt. *(Annali di Chim. e di Farmacol. 1888, Margo, p. 175.)*

Über die Strychninwirkung hat Gaglio experimentelle Studien gemacht und u. a. gefunden, dafs die durch den Strychnintetanus hervorgerufene Erhöhung der Temperatur zur Herzlähmung führt, welche durch künstliche Abkühlung des Versuchstieres daher verhindert werden kann. Die während des Tetanus gehemmte natürliche Atmung kehrt nach Aufhören des ersteren stets zurück. Das Atropin zeigt einen entschiedenen Antagonismus zur Strychninwirkung und läfst das Herz der durch hohe Körpertemperatur drohenden Lähmung besser widerstehen. Tritt der Tod rasch nach einer Strychninvergiftung ein, so erfolgt er durch tetanische Lähmung der zur natürlichen Atmung notwendigen Thoraxmuskeln. Wird die Gefahr dieses Stadiums durch Einleitung der künstlichen Atmung und diejenige der Herzlähmung durch Abkühlung überwunden, so kann immer noch das Strychnin tödlich wirken, jetzt aber in der Art eines gewöhnlichen Narcoticums, d. h. durch Paralyse der Funktionen von Hirn und Rückenmark. *(Annali di Chim. e di Farmacol. 1888, Margo, p. 162.)*

Helleboreïn als lokales Anästheticum ist von Vittorio und Elvidio durchaus wirksam befunden worden. Von einer wässerigen Lösung, welche im Tropfen 0,0005 g dieses Glykosides enthält, genügen 3 bis 4 Tropfen, in den Bindehautsack des Auges von Kaninchen oder Hunden gebracht, nach etwa 10 Minuten vollkommene Anästhesie der Cornea für die Dauer von ungefähr einer halben Stunde hervorzurufen, während die anderen nächstliegenden Teile des Auges vollständig empfindlich bleiben. Hat somit das Helleboreïn manches vor dem Cocaïn voraus, so dürfte doch nach Dafürhalten des Autors selbst einer häufigen Benützung desselben seine aufserordentliche Giftigkeit hindernd im Wege stehen. Dauernde Veränderungen und unangenehme Nebenwirkungen, wie Reizerscheinungen im Auge, welche man beispielsweise bei Erythrophloeïn zu fürchten hat, sind bei Verwendung von Helleboreïn bisher noch nicht beobachtet worden. *(Annali di Chim. e di Farmacol. 1888, Margo, p. 159.)*

Die Fortexistenz des Wutgiftes in Kadavern ist von Galtier experimentell bewiesen worden, denn es gelang ihm, durch Impfung der Hirnsubstanz eines wochenlang schon vergraben gewesenen Hundes auf gesunde Tiere, bei diesen die Wutkrankheit im Verlauf von 14 Tagen zum Ausbruch zu bringen. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 529.)*

Die Schädlichkeit der Nickelgefäfse wird bekanntlich noch sehr verschieden beurteilt. Martin gehört zu den Pessimisten in dieser Richtung. Er warnt nachdrücklich vor der Benutzung vernickelter Zinkgefäfse zur Aufbewahrung und zum Transport von flüssigen Nahrungsmitteln und Arzneistoffen, besonders solcher, welche Säure enthalten oder bilden. Eine Aqua Naphae soll auf diese Weise infolge eines kleinen Gehaltes an Essigsäure erheblich metallhaltig geworden sein. Unterstützt wird die Einwirkung auf das Wasser ganz wesentlich durch die gleichzeitige Einwirkung zweier Metalle, welche ein galvanisches Element bilden. Übrigens wirkt gerade deshalb das Nickel nicht sowohl als solches, sondern nur durch seine Anwesenheit schädlich, denn in Lösung geht unter den bezeichneten Umständen doch wohl nur das allerdings auch gesundheitsgefährliche Zink. *(Rép. de Pharm. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 422.)*

Lager von Calciumphosphat in erheblicher Ausdehnung hat man in Algier gefunden und darin den Grund jener aufserordentlichen Ertragsfähigkeit des dortigen Bodens erkannt, welche den betreffenden Distrikten schon vor Jahrtausenden die Bezeichnung als Kornkammer von Rom verschafft hatte. Nach Thomas gehören diese Lager verschiedenen Formationen an und enthalten bis zu 32 Proz. Phosphorsäure. Aus seinen Untersuchungen geht hervor, dafs der Boden von Algier bezüglich seines Reichtums an Phosphaten mit demjenigen von Tunis wetteifern kann. Es wird daher leicht sein, der abnehmenden Fruchtbarkeit des Ackerbodens beider Länder durch Zufuhr zerkleinerten Calciumphosphats aus nächster Nähe wieder aufzuhelfen. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 521.)*

Kohlenoxydvergiftung findet nach Gréhant dann statt, wenn die eingeatmete Luft etwa ein Tausendstel ihres Volumens an Kohlenoxydgas enthält. Liefs man Tiere in einer solchen Atmosphäre eine Stunde lang atmen und verglich dann die Zusammensetzung des aus ihrem arteriellen Blute ausgepumpten Gases mit derjenigen, welche der Gasgehalt des normalen Arterienblutes besafs, so zeigte sich, dafs ersteres auf 50 Teile Kohlensäure und 1,5 Teile Stickstoff nur 14,2 Teile, das letztere aber 27 Teile Sauerstoff enthielt. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 527.)*

Die antiseptische Wirkung des α-Naphtols ist nach den Untersuchungen von Maximowitch eine beträchtliche. Die Versuche erstreckten sich auf nicht weniger als 14 pathogene Mikroben, welche teils in Flüssigkeiten, teils in halbfesten Substanzen kultiviert wurden. Dabei zeigte sich, dafs zur Erzielung der nämlichen antiseptischen Wirkung, je nach Art der Nährsubstanz verschiedene Mengen von Naphtol notwendig waren. Ebenso wechselt die erforderliche Menge des Antisepticums mit der Art der Mikroben selbst. Höchstens $^1/_{2000}$ und mindestens $^1/_{12000}$ Naphtol der Nährsubstanz zugesetzt, genügen zur Hemmung der Entwickelung ausgesäeter pathogener Keime. Die Fäulnis von Harn und Fäcalstoffen wird in gleicher Weise dadurch aufgehalten. Vor dem β-Naphtol hat die α-Verbindung den grofsen Vorteil geringerer Giftigkeit voraus, und zwar bedarf es bis zur toxischen Wirkung 9 g auf 1 kg Körpergewicht, während bei β-Naphtol schon der dritte Teil tötlich wirkt. Nur bei der subkutanen Einführung von gelöstem α-Naphtol wirken 3 g pro Kilo Körpergewicht tötlich. Da also einerseits der antiseptische Erfolg ein bedeutender, andererseits die Gefahr einer Intoxication eine geringere, so scheint die Einführung der α-Verbindung an Stelle des bisher bevorzugten β-Naphtols gerechtfertigt. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 529.)* *Dr. G. V.*

C. Bücherschau.

Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik etc. Von Dr. W. J. Behrens, Göttingen. Bd. V. Heft 1. Braunschweig, bei Harald Bruhn. Jährlich 20 Mark. 4 Hefte.

Die seit Anfang 1884 erscheinende Zeitschrift bezweckt ein von Fachleuten für Fachleute geschriebenes Journal zu bieten, welches dem Forscher bei seinen Untersuchungen, dem Praktikanten bei seinem mikroskopischen Kursus ein Ratgeber sein soll. Mit dem vorliegenden Anfang des V. Bandes sind die Referate auch auf Abhandlungen in den slawischen Sprachen ausgedehnt; dadurch bietet die Zeitschrift ein internationales Organ über die neuen Errungenschaften aller Nationen. Wenn die Abhandlungen auch vorzugsweise in deutscher Sprache gedruckt werden, so rekrutieren sich die Mitarbeiter aus allen Nationen und werden auch Abhandlungen in englischer, französischer und italienischer Sprache in ihren Spalten publiziert.

Durch Register am Schlusse jeden Bandes wird die Übersicht vervollständigt, und stellt Verfasser für den X. Band ein Generalregister in Aussicht.

Die Fortschritte der Mikroskopie sind auch auf die pharmaceutischen Wissenschaften nicht ohne Einfluſs geblieben, und für die Mehrzahl der deutschen Apotheker dürfte ein fortgesetztes Studium der neuen Errungenschaften bereits als Notwendigkeit empfunden werden.

Schon unsere alte Domaine, das Gebiet der forensischen Chemie, bringt immer mehr die mikroskopische Untersuchung in Anwendung. In manchen Fällen gelingt der Nachweis der Gifte überhaupt nur durch mikrochemische Reaktionen, und in anderen Fällen liegen so geringe Quantitäten Gift als solches, Pflanzenteile etc. vor, daſs man wegen Mangels an Material die mikrochemischen Reaktionen anwenden muſs. Das interessanteste Motiv ist der direkte mikrochemische Nachweis der verschiedensten Verbindungen, Alkaloide, Salze, Alkohole, Säuren etc. direkt in dem mikroskopischen Schnitt, in den Zellen und Zellsäften.

Die vorliegende Zeitschrift bringt neben Originalarbeiten Referate und Besprechungen über 1. Lehr- und Handbücher, 2. neue Mikroskope und mikroskopische Apparate, 3. Mikrophotographie, 4. mikroskopische Präparate und Präparationsmethoden, 5. Reaktions- und Tinktionsmittel, 6. spezielle Untersuchungen über: niedere Tiere, Vertebraten, Bakterien, Kryptogamen, Phanerogamen, Mineralogie und Geologie, Technik.

Das groſse Gebiet der Mikroskopie ist ebenso übersichtlich als zweckmäſsig geordnet, und jeder wird seine speziellen Fachstudien durch die Referate und Litteraturnachweise ausgiebig decken und fördern können. Druck und Papier sind aus dem bekannten Verlage als gut bekannt.

Der interessante Inhalt des vorliegenden Heftes wird an anderer Stelle referiert werden. Daher möchte ich hier nur jedem, der mit mikroskopisch-chemischen Arbeiten zu thun hat, die Zeitschrift empfehlen.

Der Preis von 20 Mark pro anno macht es freilich nicht jedem möglich, direkt zu abonnieren, dagegen ist die Aufnahme in pharmaceutische Lehrzirkel gewiſs vielen erwünscht. Es gehört freilich nicht hierher, trotzdem sei mir das Folgende gestattet, der Wunsch, daſs von Seiten der technischen Verwaltung des Deutschen Apotheker-Vereins ein allgemeiner fachwissenschaftlicher Lesezirkel gegründet werden möge, aus dem jeder Apotheker seine Litteratur zu billigem Preise beschaffen kann.

Ich hoffe, daſs dieser Gedanke von geeigneten Personen weiter verfolgt wird.

Marpmann.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

1888. Juli.[1]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XV. Jahrgang, Bd. 226, Hft. 13. (3. Reihe, Bd. 26, Hft. 13.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin.

Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

Inhalt:

A. Originalmitteilungen.

Seite

Paul Schwabe, Über die chem. Bestandteile von Cortex Frangulae (Rhamnus Frangula) und Cascara Sagrada (Rhamnus Purshiana) 569

Dr. G. Kafsner, Über eine neue mafsanalytische Methode zur Bestimmung des Quecksilberchlorids 595

B. Monatsbericht.

Seite

E. Ritsert, Acetanilid (Antifebrin) 604

Kaiser u. Schaerges, Chloralcyanhydrat 605

H. Unger, Lipanin und Leberthran 605

G. Becker, Mel depuratum . 606

Neufs, Morphinhydrocyanat . 606

Börnstein, Nachweis von Saccharin 606

G. Vulpius, Über Strophanthus 606

E. Ritsert, Über Sulfonal . . 608

H. Hager, Zum Nachweise des Ceresins im Wachs 609

A. Jolles, Bestimmung von Chlor in Pflanzenaschen . . . 609

Benoit und Champigny, Granules 610

Jacquemin, Gerstenwein . . 610

Bishop und Ferrer, Ostpyrenäische Weine 610

Bockairy, Prüfungsmethode für Butter 610

Liotard, Über die Kussobestandteile 611

Chardonnet, Ein künstlicher Gewebstoff 611

Dr. J. Kell, Antifebrin als Hypnoticum 612

Dr. Whitla, Coniumsalbe . . . 612

Sam. G. Dixon, Eine neue Suppositorienform 612

J. F. Burnett, Reagens auf einige Alkaloide 612

Prof. Dunstan und T. S. Dymond, Die Reindartellung von Aethylnitrit 612

Emil A. Werner, Oxydationsprozefs der Oxalsäure durch Kaliumdichromat 613

Prof. J. R. Green, Vorkommen des Inulinferments 613

C. Bücherschau.

Seite

Lehrbuch der tierärztl. Arzneimittellehre v. Dr. med. Eugen Fröhner, Professor an der tierärztl. Hochschule zu Berlin 614

Arbeiten d. Pharmakologischen Instituts in Dorpat. Herausgegeben von Prof. R. Kobert, Kaiserl. russischem Staatsrath 614

Ausgegeben den 15. Juli.

	Seite
Leitfaden in das Studium der chem. Reaktionen u. zur qualit. Analyse. Von Dr. Edmund Drechsel, a. o. Professor d. Medizin u. Vorstand der chem. Abteilung des Physiolog. Instituts der Universität Leipzig	615
Tabellen z. qualitativen Analyse. Von Dr. Alexand. Classen, Prof. d. Chemie a. d. Kgl. techn. Hochschule zu Aachen u. Vorstand d. Anorg. Laboratoriums	615
Kurze Anleitung z. Maſsanalyse. Von Dr. Ludwig Medicus, auſserordentl. Professor an der Universität Würzburg	615
Photograph. Rundschau, redigiert von Ch. Scholk-Wien	615
Die Photographie für Liebhaber. Von E. Zschelzschingk .	616
Das Licht im Dienste wissenschaftlicher Forschung. Von Dr. S. Th. Stein........	616

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen, 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 *M.*

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstraſse No. 3/4, einzusenden.

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3300 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv“ entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

SPIRITUS steuerfrei, 96/97 Proz.,
denaturierter Spiritus und Weinessig
billigst.

Fabrik errichtet 1833.

Georg Scherer & Co.
in Langen
(Hessen, Main-Neckar-Bahn).

Fabrik errichtet 1833.

Aufträge gefälligst an uns direkt oder durch Herrn
[*] **G. W. Frischen Nachfl.,** Frankfurt a. M.

ARCHIV DER PHARMACIE.

26. Band, 13. Heft.

A. Originalmitteilungen.

Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Leipzig.

Über die chemischen Bestandteile von Cortex Frangulae (Rhamnus Frangula) und Cascara Sagrada (Rhamnus Purshiana).

Von Paul Schwabe.

Als ich seiner Zeit den Auftrag erhielt, die chemischen Bestandteile der Rinde von Rhamnus Purshiana näher zu untersuchen, legte mir die Ähnlichkeit dieser Rinde mit der von Rhamnus Frangula den Gedanken an eine enge Verwandtschaft bezw. Identität der in ihnen enthaltenen Körper nahe. Sowohl in botanischer Hinsicht der fast gleichartige anatomische Bau der beiden Rinden, wie auch die Ähnlichkeit ihrer physiologischen Wirkung, endlich ihr übereinstimmendes Verhalten bei der Einwirkung von Alkalien, die jene intensive dunkel-kirschrote Färbung der verschiedenen Extrakte hervorrufen, unterstützten diese Annahme.

Ich sah mich daher veranlafst, mich vor Beginn meiner Arbeit mit der Litteratur über die „Faulbaumrinde“ bekannt zu machen, um an der Hand derselben vielleicht einen geeigneten Weg für die Bearbeitung der „Cascara Sagrada“ zu finden. Indessen kam ich sehr bald zu der Erkenntnis, dafs bisher die Ansichten der einzelnen Autoren über die Natur der in der Faulbaumrinde gefundenen Körper noch stark divergierten. Auf den Rat meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Prof. Dr. med. R. Boehm, unternahm ich es daher, vergleichsweise neben Cascara Sagrada die Faulbaumrinde einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Über die Bestandteile der Faulbaumrinde liegt bereits eine stattliche Reihe zum Teil umfangreicher Arbeiten vor. Da ich im Laufe meiner Untersuchung öfter genötigt sein werde, auf einzelne derselben zurückzukommen, so sei es mir vergönnt, im Folgenden zunächst einen kurzen Überblick über die in Frage kommenden zu geben, während ich die weniger wichtigen kaum mehr als dem Namen nach erwähnen werde.

Nachdem schon von Biswanger[1]) und Buchner jun.[2]) das Vorkommen eines krystallinischen gelben Farbstoffes in der Faulbaumrinde festgestellt, von Buchner zwar als Rhamnoxanthin benannt, von keinem der beiden Autoren aber näher untersucht worden war, ist es zuerst Casselmann[3]) gelungen, einen gelben krystallinischen Körper aus der Rinde in etwas gröfserer Menge zu isolieren.

Dieser Körper erhielt den Namen „Frangulin“ und wurde entweder aus dem mit kochendem ammoniakhaltigem Wasser oder mit Weingeist aus den Rinden bereiteten Auszuge gewonnen. Aus der ammoniakalisch-wässerigen Lösung schied Casselmann das Frangulin mit Salzsäure ab und reinigte es, indem er die durch den Säurezusatz niedergeschlagene Masse unter Zusatz von Bleiacetat mit 80proz. Weingeist auskochte. Aus dem mit Wasser versetzten Filtrate schied sich nach mehreren Wochen das reine Frangulin ab. — Nach der zweiten, schneller zum Ziele führenden Methode wurde das Filtrat des mit Bleizucker gefällten alkoholischen Auszuges mit basischem Bleiacetat oder Bleihydroxyd geschüttelt, wobei alles Frangulin vom Blei niedergeschlagen wurde. Der abfiltrierte Bleiniederschlag wurde unter verdünntem Weingeist mit Schwefelwasserstoff zersetzt und dem abfiltrierten Schwefelblei das Frangulin durch kochenden Weingeist entzogen.

Casselmann beschreibt das Frangulin als hellgelbe, mikroskopische, durchsichtige, quadratische Täfelchen, welche bei 249° schmelzen. Die Analyse führte ihn zur Aufstellung der Formel $C_6H_6O_3$.

Berechnet	Gefunden		
C = 57,1	57,35	57,01	57,22
H = 4,7	4,92	4,99	5,04
O = 38,2	37,73	38,00	37,74

[1]) Annalen d. Chemie u. Pharm. 76, p. 356, und Repert. f. Pharm. IV, 4, p. 145.

[2]) Annalen d. Chemie u. Pharm. 87, p. 218, Jahrg. 1853.

[3]) Annalen d. Chemie u. Pharm. 104, p. 77, Jahrg. 1857.

Durch Behandlung des Frangulins mit rauchender Salpetersäure erhält Casselmann neben Oxalsäure ein Nitroprodukt, die „Nitrofrangulinsäure“, eine in seideglänzenden, sternförmig gruppierten Nadeln krystallisierende Substanz, deren Silber- und Kupfersalz er analysiert.

Hierauf folgte die Arbeit von Kubly[1]). Nach ihm enthält die Rinde:

1. ein wirksames Prinzip, analog der Cathartinsäure;
2. ein Glykosid, das „Avornin“;
3. eine Säure, Spaltungsprodukt des Avornin;
4. ein amorphes Harz, ebenfalls Spaltungsprodukt des Avornin.

Der Wert der Arbeit Kubly's ist in der wichtigen Entdeckung der glykosiden Natur des von ihm als Avornin bezeichneten Körpers zu suchen.

Einen entschiedenen Fortschritt bezeichnet sodann die vom Norddeutschen Apothekerverein gekrönte Preisschrift von Faust[2]).

Faust behandelt die Rinde nacheinander:

1. durch Auskochen mit destilliertem Wasser;
2. durch Auskochen mit ammoniakhaltigem Wasser;
3. durch Auskochen mit ätznatronhaltigem Wasser.

Aus dem wässerigen Extrakt erhält Faust durch Behandeln mit Alkohol und Ausfällen mit Äther das Kubly'sche Avornin, das er als unreines Casselmann'sches Frangulin erkennt; bestätigt seine glykoside Natur und nennt das Spaltungsprodukt anstatt Avorninsäure „Frangulinsäure“.

Durch die weiteren Behandlungsmethoden, Auskochen mit NH_3haltigem Wasser und ätznatronhaltigem Wasser, ebenso durch Auskochen neuer Rinde mit sodahaltigem Wasser, Ausfällen der Colaturen mit Salzsäure, Auskochen des Niederschlages mit Alkohol unter Zusatz von Bleizucker, endlich Fällen des Filtrates mit Bleiessig und Zersetzen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff erhält Faust neben Frangulinsäure nur geringe Mengen von Frangulin. Nachdem er noch durch Ausziehen der Rinde mit Alkohol und weitere Behandlung mit Bleiessig u. s. w. nur etwas Frangulin erhalten hatte, zieht er den Schlufs, dafs die Frangulinsäure nicht als solche in der Rinde enthalten sei, sondern erst durch Einwirkung der Alkalien in der Hitze aus Frangulin abgespalten werde.

---

[1]) Pharm. Zeitschrift für Rufsland. Jahrg. V., Heft 3.

[2]) Arch. d. Pharm. Jahrg. 1869, Bd. 137, p. 8.

Die geringe Menge des gewonnenen Frangulins setzte Faust aufser Stand, die von Casselmann für dasselbe aufgestellte Formel durch eigene Analysen kontrollieren zu können. Er nimmt daher das prozentische Verhältnis der Casselmann'schen Formel als richtig an, mufs jedoch die Bruttoformel um $3^1/_3$ mal erhöhen, um sie in Beziehung zu dem von ihm gefundenen Spaltungsprodukt, seiner Frangulinsäure, bringen zu können. Da die Frangulinsäure bei der Elementaranalyse die Formel $C_{14}H_{10}O_5 + H_2O$ ergibt,

Berechnet	Gefunden	
C = 65,12	65,12	65,16
H = 3,80	3,80	3,96

so geht nach Faust die Spaltung des Frangulins nach folgender Gleichung vor sich: $C_{20}H_{20}O_{10} + H_2O = C_{14}H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_6$.

Die Frangulinsäure beschreibt Faust als goldschwefelfarbige, leichte, oft in gebogenen Nadeln krystallisierende Masse, deren Schmelzpunkt bei 248° bis 250° liegt.

Durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Frangulinsäure mit überschüssigem Brom erhielt Faust eine Dibromverbindung, deren um $2^1/_2$ Proz. zu hoch gefundenen C- und 2 Proz. zu niedrig gefundenen Br-Gehalt er durch eine schwer zu beseitigende Verunreinigung mit der gleichzeitig entstehenden Monobromverbindung zu erklären sucht.

Aufserdem hat Faust aus den bei der Reinigung des Frangulins erhaltenen Bleizuckerniederschlägen durch Zersetzung derselben mit H_2S eine zweite Säure isolieren zu können geglaubt. Da dieselbe im Schmelzpunkte und ihren sonstigen Eigenschaften mit der Frangulinsäure übereinstimmt, glaubt er sie als Anhydrid derselben ansprechen zu müssen, gibt ihr den Namen: Difrangulinsäure und die Formel $C_{28}H_{18}O_9 + H_2O$.

Berechnet	Gefunden	
C = 67,47	67,44	67,02
H = 3,62	4,06	4,17

Indessen scheint Faust später über die Formel für die Frangulinsäure anderer Meinung geworden zu sein. Bei späterer Veröffentlichung seiner Arbeit in den Annalen d. Chemie u. Pharm.[1]) führt er, nachdem er den Schmelzpunkt als bei 254° liegend berichtigt hat, eine Diacetylverbindung an, erhalten durch Einwirken von Chloracetyl auf Frangulin-

[1]) Daselbst Bd. 165, p. 229 (1873).

säure. Diese letztere läfst Faust jedenfalls die Richtigkeit der bisherigen Formel für die Frangulinsäure anzweifeln, zumal auch der C- und H-Gehalt der oben erwähnten Dibromverbindung besser auf das Dibromsubstitut einer Substanz von der Formel $C_{14}H_8O_4$ stimmten. (Die Br-Bestimmung läfst Faust dieses Mal fort, dieselbe würde, für die neue Formel berechnet, ein Minus von 4 Proz. Br aufweisen.

Aus alledem schliefst Faust, dafs möglicherweise in der Frangulinsäure aufser dem Molekül Krystallwasser, welches beim Trocknen bei 120⁰ entweicht, ein weiteres, sehr hartnäckig haftendes enthalten sei. Er glaubt auch, dafs es ihm gelungen sei, dieses letzte Molekül Wasser durch Trocknen der Substanz bei 180⁰ auszutreiben.

Berechnet für $C_{14}H_8O_4$	Gefunden
C = 70,00	70,33
H = 3,3	3,76

Die Spaltung des Frangulins würde demnach, wie sie auch bisher fast allgemein als richtig angenommen worden ist, nach folgender Gleichung verlaufen: $C_{20}H_{20}O_{10} = C_{14}H_8O_4 + C_6H_{12}O_6$.

Beim Glühen mit Zinkstaub erhielt Faust aus Frangulinsäure eine geringe Menge von Anthracen (Schmelzpunkt 195 bis 200⁰) und hält es mit Bezug auf die von ihm erhaltene Diacetylverbindung für unzweifelhaft, dafs die Frangulinsäure ein Dioxyanthrachinon ist.

Gelegentlich ihrer Studien über die Körper der Anthrachinongruppe haben auch Liebermann und Waldstein[1]) die Frangulinsäure in den Bereich ihrer Betrachtungen ziehen wollen. Zu diesem Zwecke verwendeten dieselben Merck'sches „Acidum frangulinicum“, das nach Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, um noch etwa darin enthaltenes Frangulin zu zerstören, durch Umkrystallisieren gereinigt wurde. Die beobachteten Eigenschaften wie die vorgenommenen Elementaranalysen lassen die Autoren auf die Vermutung kommen, hier Emodin (Trioxymethylanthrachinon) gefunden zu haben.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5$	Gefunden im Mittel
C = 66,67	67,2
H = 3,70	3,9

Nachdem noch die Zinkstaubreaktion, welche Methylanthracen lieferte, und die durch Erhitzen der Substanz mit Essigsäureanhydrid erhaltene Triacetylverbindung diese Vermutung bestätigt hatte, sprechen die

[1]) Berl. Ber. 9, p. 1775 (1876).

Autoren die Vermutung aus, dafs die gesuchte Frangulinsäure vielleicht in den Mutterlaugen enthalten sein würde. Eine Nachricht über das Resultat weiterer Untersuchungen liegt nicht vor.

Als letzte Arbeit über die Faulbaumrinde findet sich die von E. v. Keufsler[1]). Nach der oben besprochenen Behandlungsweise der Rinde durch Ausziehen derselben mit Ätznatronlauge u. s. w. erhält v. Keufsler Frangulinsäure, deren Eigenschaften mit den von Faust angegebenen genau übereinstimmen. Die bei der Elementaranalyse gefundenen Zahlen für den C-Gehalt (i. Mittel 67,5) wie auch die Produkte beim Erhitzen seiner Frangulinsäure mit Zinkstaub lassen v. Keufsler die Identität seines Präparates mit Emodin entschieden absprechen und dasselbe als ein Trioxyaethylanthrachinon erscheinen. Im weiteren Verlauf seiner Arbeit sucht v. Keufsler seine Ansicht durch die Analyse des Nitroproduktes der Frangulinsäure und dessen Silbersalz zu stützen.

Obwohl die Faulbaumrinde bereits einer stattlichen Anzahl von Bearbeitungen als Gegenstand gedient hat, so ist dennoch nach dem Vorliegenden die Frage über die Natur ihrer chemischen Bestandteile durchaus nicht als abgeschlossen zu betrachten.

Das Frangulin ist überhaupt nur ein einziges Mal analysirt worden. Über die sogenannte Frangulinsäure sind aber, wie aus obiger Zusammenstellung ersichtlich, von drei Autoren nicht weniger als vier verschiedene Formeln aufgestellt worden. Vorzüglich aber ist es die Spaltungsgleichung des Frangulins, die einen entschiedenen Zweifel an der Richtigkeit der Frangulinformel aufkommen läfst, da die Spaltung eines Glykosids als einer estherartigen Verbindung ohne Aufnahme von Wasser aufserordentlich unwahrscheinlich erscheint.

Was die Bearbeitungsweise der Faulbaumrinde von Seiten der einzelnen Autoren betrifft, die im grofsen und ganzen mit geringen Abänderungen bei den einzelnen Arbeiten gleiche Prinzipien aufweist, so mufs dieselbe als mangelhaft bezeichnet werden.

Ich selbst habe im Anfang meiner Arbeit mit kleineren Mengen der Rinde nach den gegebenen Verschriften Versuche angestellt und das Unzweckmäfsige der einzelnen Verfahren eingesehen.

Bei der Behandlung der Rinde mit Ätzalkalien in der Wärme liegt die Gefahr der Zerstörung des Glykosids nahe. Das Verfahren Cassel-

[1]) Dissertat. Dorpat. 1879.

mann's, das Glykosid an basisch-essigsaures Blei zu binden, hatte nachher bei der Zersetzung des Niederschlages durch Schwefelwasserstoff eine Verunreinigung des Frangulins mit Schwefel zur Folge. Da aber der Schwefel die Eigenschaften in Bezug auf Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln mit dem Frangulin teilt, so ist derselbe nur schwierig, wenigstens nicht ohne bedeutenden Materialverlust von dem letzteren zu trennen. Nach dem ersteren Verfahren Casselmann's endlich ist bei der Schwerlöslichkeit des Frangulins in Alkohol die Ausbeute an demselben äufserst gering und die Bearbeitung sehr zeitraubend.

Für meine erste Aufgabe hielt ich es daher, ein Verfahren ausfindig zu machen, nach dem ich auf möglichst einfachem Wege in den Besitz reiner, unzersetzter Körper gelangen konnte. Nach zahlreichen Versuchen schien mir folgender Weg am geeignetsten.

Die grob gepulverte Rinde wurde im Mohr'schen Extraktionsapparat vermittelst Äther vom Fett befreit, hierauf der Rückstand, nachdem der Äther vollends abgetrieben, mit 98proz. Alkohol extrahiert. Das dickliche alkoholische Extrakt wurde in dem mehrfachen Gewicht Wasser verteilt und in einzelnen Portionen mit Äther ausgeschüttelt. Die ersten Ausschüttelungen ergaben dunkelgefärbte, die späteren hellere Lösungen, bis dieselben, nachdem die Operation 10- bis 12mal wiederholt war, fast farblos erschienen. Die vereinigten Ausschüttelungen wurden der Destillation unterworfen, wobei sich an den Wandungen des Kolbens festhaftend ein hellgelber Körper in dünner Schicht abschied. Zur vollständigen Abscheidung wurden die tief dunkelgefärbten, konzentrierten Mutterlaugen 24 Stunden bei Seite gestellt und hierauf filtriert. Der auf dem Filter gebliebene Rückstand wurde mehrfach mit Alkohol und Äther ausgewaschen, schliefslich aus siedendem Alkohol mehrmals umkrystallisiert, bis ich unter dem Mikroskop einen deutlich krystallinischen Körper erkannte. Nach seiner äufseren Beschaffenheit zu urteilen, konnte ich nicht im Zweifel sein, Frangulin unter den Händen zu haben.

Die vom Frangulin abfiltrierten Mutterlaugen wurden zur Trockne gebracht, mit wenig Alkohol aufgenommen, abermals in dem mehrfachen Gewicht Wasser verteilt und wieder mit Äther ausgeschüttelt. Die Operation des Ausschüttelns wurde jedoch hier nur einige Male wiederholt. Auf diese Weise gelang es mir, einen schön krystallinischen Körper, den ich der Kürze halber gleich Emodin nennen will (denn es

ist in der That Emodin, wie ich später beweisen werde), von dem in Äther etwas schwerer löslichen harzigen Bestandteil zu trennen. Nach dem Abdestillieren des Äthers erschien der Rückstand alsbald von einer grofsen Menge, schon mit der Lupe deutlich sichtbarer Krystallnadeln durchsetzt. Um das Emodin vollends zu trennen, wurde der zur Trockne eingedampfte Rückstand mit heifsem Eisessig, in dem sich die schwarzbraune Masse leicht löste, aufgenommen. Beim Erkalten der Lösung schied sich das Emodin in wohlausgebildeten Nadeln fast vollständig aus. Wiederholt aus heifsem Eisessig umkrystallisiert, erschien das Emodin als eine leichte, lockere, rote Krystallmasse. Der Schmelzpunkt lag zunächst hartnäckig bei 249°, stieg aber nach vollständiger Reinigung auf 254°.

Trotz einer langen Reihe von Versuchen gelang es mir nicht, einen weiteren krystallinischen Körper aus den Rückständen zu isolieren. Der Schwerpunkt der Arbeit lag jetzt in der definitiven Identifizierung der von mir isolierten Körper und einem kritischen Vergleich mit den von früheren Autoren gewonnenen krystallinischen Substanzen. Da indessen die Ausbeute an beiden Körpern sehr gering war (10 kg Rinde ergaben ca. 6,0 g Frangulin = 0,06 Proz. und ca. 10 g Emodin = 0,1 Proz.), so beschlofs ich auf Anraten meines hochverehrten Herrn Lehrers, weitere 50 kg Rinde zu verarbeiten. — Vom physiologischen Standpunkt aus schien es von Interesse, in Erfahrung zu bringen, wie sich die Bestandteile frischer Rinde im Vergleich zu denen älterer Rinde verhalten. Der Gebrauch der ersteren ruft im Organismus gewisse Nebenerscheinungen während der Wirkung hervor, die bei der Anwendung älterer Rinde nicht beobachtet werden. Aus diesem Grunde wurden 25 kg frischer und 25 kg anderthalbjähriger Rinde in Arbeit genommen. In Anbetracht aber der mühevollen und zeitraubenden Arbeit des Ausschüttelns setzte ich mich mit Herrn Eug. Dieterich, Chemische Fabrik in Helfenberg bei Dresden, in Verbindung, welcher Herr in sehr liebenswürdiger und dankenswerter Weise die Verarbeitung des Rohmaterials in der von mir angegebenen Weise in seiner Fabrik ausführen liefs.

In der Behandlung des alkoholischen Extraktes wurde jedoch insofern eine Änderung vorgenommen, als von Herrn Dieterich für derartige Zwecke präparierte Cellulose mit dem flüssigen Extrakt getränkt, zur Trockne gebracht und mit Äther im Extraktionsapparat ausgezogen wurde. Der Effekt war derselbe.

Die ältere Rinde lieferte 970 g ätherischen Extraktes von dunkelgrüner Farbe und 520 g ätherischen Auszuges aus dem alkoholischen Extrakt von dunkelbrauner Farbe. Die frische Rinde ergab 915 g ätherischen Extraktes und 1250 g ätherischen Auszuges, beide von schwärzlicher Farbe.

In den ätherischen Auszügen des alkoholischen Extraktes waren nun die betreffenden Körper zu suchen. Allein bei der Untersuchung der Extrakte aus der älteren Rinde zeigte es sich, dafs der ätherische Auszug des alkoholischen Extraktes kein Frangulin enthielt, dieses vielmehr hier, wahrscheinlich in Folge energischerer Extraktion, in das ätherische Extrakt mit übergegangen war. Daraus habe ich, nachdem das Fett durch Auswaschen mit Alkohol und Äther entfernt war, das Frangulin gewonnen.

Der dunkelbraune ätherische Auszug des alkoholischen Extraktes wurde, um noch etwa darin enthaltenes Frangulin abzuscheiden, in absolutem Alkohol gelöst. Nach mehreren Tagen hatten sich an den Wandungen der die alkoholische Lösung enthaltenden Gefäfse zu Warzen vereinigte krystallinische Blättchen abgeschieden. Frangulin konnte ich nicht mehr beobachten. Als weitere Ausscheidung nicht mehr erfolgte, wurde filtriert. Der auf dem Filter zurückgebliebene Rückstand wurde durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Die Ausbeute an reinem Körper betrug nur 0,8 g.

Das Filtrat wurde zur Trockne gebracht und mit heifsem Eisessig aufgenommen, worauf sich alsbald beim Erkalten das Emodin voluminös abschied. Dasselbe wurde, wie oben angegeben, gereinigt.

Weder auf die eben beschriebene, noch auf andere Weise ist es mir bisher gelungen, aus den Extrakten der frischen Rinde einen dieser Körper zu isolieren. Ich habe wohl in dem ätherischen Auszuge aus dem alkoholischen Extrakt nach mehrmaligem Aufnehmen mit absolutem Äther einen krystallinischen Körper beobachtet, doch ist es mir nicht gelungen, denselben von den ihn begleitenden harzigen Massen vollständig und in gröfserer Menge zu trennen. Seinem Verhalten nach schien dieser Körper ebenfalls Emodin zu sein, doch würde dasselbe hier im Vergleich zu der obigen Ausbeute in sehr geringer Menge vorhanden sein.

Auch Casselmann äufsert sich schon dahin, dafs er aus frischer Rinde keine befriedigende Ausbeute an Frangulin erzielt habe. Es

scheint demnach in der That, als bildeten sich diese Körper erst beim Lagern der Rinde, so dafs es aus diesem Grunde zweckmäfsig erscheint, möglichst alte Rinde in Arbeit zu nehmen. Auch die verschiedenen Wirkungen der frischen und alten Rinde würden in einer Veränderung der chemischen Bestandteile durch das Lagern eine Erklärung finden.

Die Ausbeute aus der älteren Rinde betrug dieses Mal: an Frangulin ca. 10 g = 0,04 Proz., an Emodin ca. 25 g = 0,1 Proz.

Emodin.

Die Eigenschaften meines späterhin als identisch mit Emodin erkannten Körpers stimmten mit den von den einzelnen Autoren sowohl über „Emodin“ wie auch über die „Frangulinsäure“ in dieser Beziehung gemachten Angaben vollkommen überein. Derselbe zeigte sich in heifsem Alkohol, Äther und Eisessig reichlich löslich und schied sich aus diesen Lösungsmitteln, vorzüglich aus letzterem, beim Erkalten in schön ausgebildeten, oft s-förmig gebogenen und zu sternförmigen Gruppen vereinigten Nadeln aus. Verdünnte Alkalien lösten das Emodin schon in der Kälte mit prachtvoller dunkel-kirschroter Farbe. Beim Verdunsten der wässrig- oder alkoholisch-alkalischen Lösungen blieb eine schön dunkelrot gefärbte lackartige Masse zurück, die keinerlei krystallinisches Gefüge erkennen liefs. Auch ich hielt nach vielen Versuchen gleich meinen Vorarbeitern die Verbindungen dieses Körpers mit Alkalien für amorph. Indessen machte ich ganz in letzter Zeit die Entdeckung, dafs nach Erhitzen der in ätzkalihaltigem Alkohol gelösten Substanz im zugeschmolzenen Glasrohr auf 100° nach 24stündigem Stehen des nicht geöffneten Rohres das Kalisalz in schön ausgebildeten, zu Aggregaten vereinigten Nadeln auskrystallisirt war. Beim Verdunsten des Alkohols zerflossen alsbald in Folge der angezogenen Feuchtigkeit die Krystalle, doch vermochte ich dieselben nach dem Auswaschen mit Äther im Vacuum über Schwefelsäure trocken zu erhalten. Die dunkelrote wässrige Lösung liefs auf Zusatz von Säure unverändertes Emodin in gelben Flocken ausfallen. Ich besafs jedoch nicht mehr eine genügende Menge Substanz, um das Salz in gröfserer Menge darstellen und weiter untersuchen zu können.

Mit den alkalischen Erden und mit einer Reihe von Metallsalzen, z. B. Blei-, Kupfer-, Quecksilbersalzen, gab der genannte Körper rote

bis braunrote amorphe Niederschläge. Von rauchender Salpetersäure wurde er bei gelindem Erwärmen unter Entwicklung von Untersalpetersäure-Dämpfen gelöst. Das krystallinische Nitroprodukt fiel beim Verdünnen mit Wasser mit gelber Farbe aus. Bei Berührung mit Alkohol und Äther färbte sich unter Lösung die Nitroverbindung tief dunkelrot, wie dieselbe auch mit säurefreiem Wasser eine dunkelrote Lösung lieferte. Beim Vermischen der konzentrierten Lösung von salpetersaurem Silber fiel das ebenfalls in feinen Nadeln krystallisierende Silbersalz aus.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde Emodin bei einer Temperatur von 130 bis 140^0 getrocknet.

0,518 g lufttrockene Substanz verloren 0,034 g Wasser = 6,56 Proz.

0,547 g luftrockene Substanz verloren 0,0342 g Wasser = 6,25 Proz.

Das Krystallwasser haftete sehr hartnäckig, es bedurfte mehrerer Tage, bis das Gewicht konstant war. Faust, v. Keufsler und Liebermann empfehlen, die Substanz bei 170 bis 180^0 zu trocknen, indessen hat mich eine Reihe von Versuchen belehrt, dafs ich eine Temperatur von 145^0 nicht überschreiten durfte. Ich pflegte die Substanz zu trocknen, während das Schiffchen in einer durch Herausnehmen des Stopfens wenig geöffneten Glasröhre ruhte. Wiederholt habe ich bei anhaltendem Erhitzen des Luftbades auf 150^0 und darüber an der oberen Innenfläche des Röhrchens ein mit blofsem Auge schon deutlich erkennbares Sublimat beobachtet, auch war in diesem Falle die vorher zerriebene Substanz an der Oberfläche mit einer Schicht wohl ausgebildeter Krystalle bedeckt. Mehrere vorgenommene Wägungen zeigten konstantes Gewicht. Die Substanz hatte sich einerseits vollständig im Röhrchen erhalten, andererseits wurde der Beweis geliefert, dafs die Substanz auch bei der Temperatur, bei welcher dieselbe zu sublimieren beginnt, kein Krystallwasser mehr abgegeben hatte.

Bei der Elementaranalyse des von mir dargestellten, bei 140^0 getrockneten Emodins erhielt ich folgende Resultate:

Die Verbrennungen wurden zum Teil mit Kupferoxyd, zum Teil mit Bleichromat ausgeführt.

I. 0,1935 g Substanz lieferten:

0,4697 g CO_2 = 0,1281 g C = 66,20 Proz.
0,0662 g H_2O = 0,00736 g H = 3,80 „

II. 0,2469 g:

0,5985 g CO_2 = 0,1632 g C = 66,10 Proz.
0,0904 g HO_2 = 0,01005 g H = 4,06 „

III. 0,229 g:

0,5572 g CO_2 = 0,1519 g C = 66,35 „
0,084 g H_2O = 0,0093 g H = 4,07 „

IV. 0,2157 g:

0,5255 g CO_2 = 0,1433 g C = 66,43 „
0,0793 g H_2O = 0,0088 g H = 4,08 „

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$	Gefunden im Mittel
C = 66,67	66,25
H = 3,70	4,00
O = 29,63	29,75
H_2O 6,25	6,4

Die Analysen stimmen demnach befriedigend mit der für das Emodin berechneten Formel.

Von den Derivaten des Emodins habe ich die Brom- und Acetylverbindungen genauer untersucht und analysiert.

1. Emodin und Brom.

Nach Angabe von Faust löste ich die Substanz unter Erwärmen in Alkohol, liefs erkalten und versetzte die Lösung mit Brom im geringen Überschufs. Nach Verlauf von 24 Stunden hatte sich die Verbindung am Boden des Gefäfses in grofsen braunroten, schillernden Blättchen abgesetzt. Dieselbe wurde aus heifsem Eisessig, in dem sie sich leicht löste und aus welchem Lösungsmittel sie sich beim Erkalten abschied, umkrystallisiert. So behandelt bestand die Bromverbindung aus gut ausgebildeten, goldgelben, feinen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 272 bis 274° lag.

Es wurde zunächst eine Br-Bestimmung ausgeführt.

0,221 g Substanz, nach Zusatz von rauchender Salpetersäure und salpetersaurem Silber im geschlossenen Rohr auf 110° erhitzt, lieferten:

0,1197 g AgBr = 0,0509 g Br = 23,03 Proz.

Berechnet für $C_{15}H_9BrO_5$	Gefunden
Br = 22,92	23,03.

Die Verbindung war als Monobromemodin anzusprechen. Da ich versuchsweise nur wenig Material angewendet hatte, versuchte ich diese Verbindung wiederzugewinnen. Es gelang mir indessen nicht, dieselbe in so reinem Zustande wiederzuerhalten, ich erhielt fortan wechselnde, in nicht genügender Weise trennbare Gemische von Mono- und Dibromemodin. Die geringe Menge des Materials nötigte mich, für dieses Mal den Wunsch aufzugeben, nach den näheren Umständen zu forschen, unter denen sich im ersten Falle diese Verbindung in solcher Reinheit abgeschieden hatte.

Auf Zusatz von Brom im grofsen Überschufs zu einer ätherischen Lösung des Emodin entstand augenblicklich ein voluminöser, aus wohl ausgebildeten Nadeln bestehender Niederschlag, der sich schnell absetzte. Nach Verlauf einer Stunde wurde der Niederschlag auf das Filter gebracht und hierauf aus kochendem Alkohol, in dem er sich etwas schwieriger, oder heifsem Eisessig, worin er sich leichter löste, umkrystallisiert. Aus beiden Lösungsmitteln schied er sich beim Erkalten in feinen rötlich-gelben Nadeln aus. Der Schmelzpunkt lag bei 246 bis 248°. Die Elementaranalysen ergaben hier die für die Dibromverbindung verlangten Werte.

0,213 g Substanz, nach dem oben angegebenen Verfahren behandelt, lieferten:

$$0{,}184 \text{ g } AgBr = 0{,}07825 \text{ g } Br = 36{,}73 \text{ Proz.}$$

Bei der Verbrennung wurden erhalten aus:

0,2633 g Substanz:

$$0{,}4018 \text{ g } CO_2 = 0{,}1095 \text{ g } C = 41{,}61 \text{ Proz. } C$$
$$0{,}0553 \text{ g } H_2O = 0{,}0061 \text{ g } H = 2{,}33 \text{ Proz. } H$$

0,228 g Substanz:

$$0{,}353 \text{ g } CO_2 = 0{,}0962 \text{ g } C = 42{,}22 \text{ Proz.}$$
$$0{,}048 \text{ g } H_2O = 0{,}0053 \text{ g } H = 2{,}33 \text{ Proz.}$$

Berechnet für $C_{15}H_8Br_2O_5$	Gefunden im Mittel
C = 42,05	41,91
H = 1,86	2,33
Br = 37,38	36,73
O = 18,71	19,03

Die Analysen von Faust weisen für diese Formel einen Mehrgehalt von 0,8 Proz. C, einen Mindergehalt von 1,1 Proz. Br auf. Offenbar ist die Faust'sche Verbindung nicht frei von der Monobromverbindung gewesen, was nach seiner Darstellungsweise erklärlich ist.

2. Acetyl-Emodin.

Nach Liebermann bildet sich die Monacetylverbindung des Emodins (aus Rhabarber) beim Erhitzen der Substanz mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr auf 150°, während die vollständige Acetylierung unter Bildung einer Triacetylverbindung beim Erhitzen auf 175° eintritt.

Ich versuchte darnach zunächst die Monacetylverbindung darzustellen, indem ich die Substanz einige Zeit auf 145 bis 150° erhitzte. Die entstandene dunkel gefärbte Flüssigkeit wurde in Wasser getröpfelt und die sich ausscheidende gelbbraune Masse in heifsem Eisessig gelöst. Nach längerem Stehen schieden sich wohlausgebildete hellgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 191 bis 193° aus. Da nach Angabe von Liebermann die Triacetylverbindung bei 192° schmolz und die eben beschriebene Krystallform zeigte, so war ich nicht im Zweifel, hier bereits dieselbe erhalten zu haben. Trotzdem machte ich, um der vollständigen Acetylierung sicher zu sein, einen weiteren Versuch durch Erhitzen auf 175°. Die Flüssigkeit im Glasrohr erschien dieses Mal tief dunkel gefärbt und schied mit Wasser vermischt eine fast schwarze Masse ab, die nach dem Lösen in Eisessig nur noch eine geringe Menge jener bei 191 bis 193° schmelzenden Prismen abschied. Es hatte hier bereits eine tiefgehende Zersetzung stattgefunden. Da die Ausbeute im ersten Falle ebenfalls nur mittelmässig ausgefallen war, so machte ich den Versuch, die vollständige Acetylierung durch Kochen der Substanz mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem essigsaurem Natron zu bewirken.

1 Teil Substanz wurde mit 10 Teilen Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 1 Teil entwässertem essigsaurem Natron am Rückflufskühler gekocht. Schon nach wenigen Minuten nahm die anfangs dunkelrot gefärbte Flüssigkeit eine hellere Farbe an, bis dieselbe hellgelblich erschien. Nachdem das Kochen noch einige Zeit fortgesetzt war, wurde die Flüssigkeit mit vielem Wasser vermischt. Die ausgeschiedene, hellgelbe Masse wurde aus heifsem Eisessig umkrystallisiert. Die Krystalle

zeigten auch hier, wie oben, hellgelbe Farbe und die Form von schön ausgebildeten hellgelben Prismen. Da die Substanz nach zweimaligem Umkrystallisieren durchaus rein erschien, so sah ich von dem Auswaschen mit verdünnter Natronlauge, wie sie Liebermann angibt, ab. Diese Behandlungsweise hatte jedenfalls den Zweck, etwa unverändert gebliebenes Emodin zu entfernen, doch liegt hier die Gefahr einer teilweisen Zersetzung vor, da die Acetylverbindungen des Emodins eine solche bei längerer Berührung selbst mit stark verdünnten Ätzalkalilösungen erleiden.

Beim Trocknen gab die Substanz kein Krystallwasser ab.

Bei der Elementaranalyse lieferten:

I. 0,3004 g Substanz:

0,6988 g CO_2 = 0,1905 g C = 63,41 Proz.
0,1115 g H_2O = 0,0123 g H = 4,12 „

II. 0,2783 g Substanz:

0,648 g CO_2 = 0,1767 g C = 63,49 Proz.
0,1045 g H_2O = 0,0116 g H = 4,17 „

Berechnet für $C_{15}H_7(C_2H_3O)_3O_5$	Gefunden im Mittel
C = 63,63	63,45
H = 4,04	4,14
O = 32,33	32,41

Beim Erhitzen des Emodins mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 115° löste sich das Emodin mit schön roter Farbe. Sobald die Lösung vollendet war, wurde erkalten gelassen. Die Flüssigkeit erstarrte alsbald zu einem goldglänzenden Krystallbrei. Aus siedendem Alkohol, in dem sich die Masse ziemlich schwer löste, krystallisierte alsbald beim Erkalten die Verbindung in hellgelben durchsichtigen Blättchen, die zu Konglomeraten vereinigt im trocknen Zustande eine goldglänzende Krystallmasse darstellten. Der Schmelzpunkt lag bei 182 bis 184°. Nach Krystallform und Schmelzpunkt zu urteilen, glaubte ich anfangs nach den Angaben Liebermann's hier die Monacetylverbindung unter den Händen zu haben, indessen sprechen die Analysen in diesem Falle für die Diacetylverbindung des Emodins.

Die Substanz enthielt kein Krystallwasser.

Bei der Elementaranalyse lieferten:

I. 0,186 Substanz:

0,438 g CO_2 = 0,119 g C = 64,21 Proz.
0,065 g H_2O = 0,0072 g H = 3,88 „

II. 0,3061 g Substanz:

0,725 g CO_2 = 0,197 g C = 64,42 Proz.
0,1075 g H_2O = 0,0119 g H = 3,90 „

Berechnet für $C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_5$	Gefunden im Mittel
C = 64,40	64,31
H = 3,96	3,90
O = 31,64	31,79

Hingegen scheint sich die Monacetylverbindung des Emodins beim Erhitzen desselben mit Chloracetyl im geschlossenen Rohr bei 100° zu bilden. Nach Vermischen der auf diese Weise erhaltenen Flüssigkeit mit Wasser schied sich eine rotbraune Masse ab, die aus heifsem Alkohol, in dem sich die Verbindung leicht löste, in gelbroten Nadeln krystallisierte. Der Schmelzpunkt lag bei 168 bis 170°. Die Substanz enthielt kein Krystallwasser.

Bei der Elementaranalyse lieferten:

0,2335 g Substanz:

0,5508 g CO_2 = 0,1502 g C = 64,32 Proz.
0,082 g H_2O = 0,009 g H = 3,85 „

Berechnet für $C_{15}H_9(C_2H_3O)O_5$	Gefunden
C = 65,38	64,32
H = 3,84	3,85
O = 30,78	31,79

Der erhaltene C-Gehalt würde hier allerdings auf den für das Diacetylemodin berechneten Wert besser stimmen, indessen sprechen einerseits die äufseren Eigenschaften (Krystallform, Löslichkeit u. s. w.) für eine von jener verschiedenen Verbindung, andererseits deutet der Schmelzpunkt auf eine niedriger acetylierte Form des Emodins hin. — Leider war ich dieses Mal aus Mangel an dem nötigen Material nicht mehr in der Lage, meine Analyse durch weitere korrigieren zu können.

Neuerdings hat Liebermann[1]) über die Leukostufen berichtet, welche sich bei der Reduktion verschiedener der Anthrachinongruppe

[1]) Berichte d. d. chem. Gesellschaft 1888, p. 435.

zugehöriger Farbstoffe bilden. Wenn mir auch nach Ausführung aller vorstehend mitgeteilten Versuche nicht mehr genug Emodin zur Verfügung stand, um nach dieser neuen Richtung hin eingehendere Untersuchungen anzustellen, so schien es mir doch von Interesse, einen Versuch in kleinem Mafsstabe auszuführen. Liebermann bemerkt, dafs es bisweilen gelingt, die bei der Reduktion der Anthrachinone entstehende, für sich schwer fafsbare Stufe $<\begin{smallmatrix}C(OH)\\C(OH)\end{smallmatrix}>$ in ihrer beständigeren acetylierten Form festzuhalten, wenn man mit der Reduktion gleichzeitig die Acetylirung der gebildeten Hydroxyl-Gruppen bewerkstelligt. Auf diese Weise ist Liebermann die Gewinnung des acetylierten Oxanthrols des Flavopurpurins geglückt, welche neben einer zweiten acetylierten Reduktionsstufe entsteht.

Ich beschränkte mich darauf festzustellen, wie sich unter den hierfür von Liebermann angegebenen so leicht realisierbaren Versuchsbedingungen das Emodin verhält. Es wurden 1 Tl. Emodin mit 2 Tl. entwässertem Natriumacetat, 3 Tl. Zinkstaub und 15 Tl. Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler gekocht. Nach kurzer Zeit entfärbte sich die anfangs dunkelrot gefärbte Mischung fast vollständig. Nach dem Eingiefsen in Wasser schied sich ein beinahe farbloser Körper ab, der aus der Lösung in heifsem Eisessig nach 24 Stunden sich als weifse pulverförmige Masse abgeschieden hatte. Beim Umkrystallisieren aus kochendem Weingeist schied sich ein Gemenge rhombischer Täfelchen und feiner Nadeln ab, dessen Trennung wegen zu geringer Menge nicht ausführbar war. Die trotzdem ausgeführte Analyse ergab demnach kein befriedigendes Resultat.

Berechnet für $C_{15}H_5(C_2H_3O)_5O_5$	Gefunden
C = 62,24	64,73
H = 4,56	4,70
O = 33,20	30,57

Die von Liebermann an den alkoholischen Lösungen dieser Körper konstatierte schöne blaue Fluorescenz habe auch ich in exquisiter Weise beobachtet. Nach alledem wird es wohl nicht schwierig sein, bei Verarbeitung hinreichender Emodinmengen die bezüglichen Derivate auch aus dem Emodin rein zu gewinnen.

Zur Übersicht habe ich die von den verschiedenen Autoren und von mir mit Emodin verschiedener Abstammung ausgeführten Analysen beifolgend tabellarisch zusammengestellt.

Zusammenstellung der bisher über Emodin resp. Frangulinsäure gelieferten Elementaranalysen.

I. Emodin aus Rhabarber.

	Warren u. Müller:		Rochleder:		Skraup:		Liebermann: bei versch. Temp.: 120—170° getr.			
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	III.	IV.
C =	66,69	66,57	66,63	66,47	65,89	66,05	65,09	66,03	66,80	66,67
H =	4,07	4,13	4,29	4,27	3,93	4,05	4,77	4,53	3,93	3,80

II. Emodin aus Frangula.

	Liebermann: bei 150° getrocknet					Schwabe (freies Emodin): bei 140° getrocknet			
	I.	II.	III.	IV.	V.	I.	II.	III.	IV.
C =	67,0	67,4	66,7	67,2	67,1	66,20	66,10	66,34	66,43
H =	4,3	3,9	3,9	4,1	3,7	3,80	4,06	4,07	4,08

Spaltungsprodukt aus Frangulin.

	I.	II.	III.
C =	66,74	66,56	66,57
H =	4,30	4,28	4,25

III. Emodin aus Cascara Sagrada.

	Schwabe: bei 140° getrocknet		
	I.	II.	III.
C =	66,00	66,32	66,27
H =	3,71	3,80	3,87

IV. Frangulinsäure aus Frangula.

	Faust: hoch getrocknet					v. Keufsler: bei 180° getrocknet				
	I.	II.	III.	IV.	V.	I.	II.	III.	IV.	V.
C =	67,02	66,78	67,17	67,41	67,91	67,45	67,41	67,52	67,62	67,69
H =	4,17	3,84	3,82	4,14	4,01	4,67	4,10	4,30	4,42	4,43

Frangulin.

Was die Angaben von Casselmann und Faust über die äufseren Eigenschaften ihres Frangulins betrifft, so habe ich dieselben zum gröfsten Teil bestätigt gefunden. Das reine Frangulin ist in Wasser und Äther fast unlöslich, leichter löslich in siedendem Chloroform, Benzol und Alkohol, reichlich löslich in heifsem Eisessig, aus welchen letzteren Lösungsmitteln es sich beim Erkalten fast vollständig wieder ausscheidet. Bei längerem Kochen mit Eisessig tritt bereits teilweise Spaltung des Glykosids ein, weshalb die Anwendung des letzteren zum Zwecke des

Umkrystallisierens nur mit der Vorsicht ratsam erscheint, das die Lösung der Substanz möglichst noch unter dem Siedepunkte des Eisessigs bewirkt wird. Kali- und Natronlauge lösen das Frangulin unter allmählicher Spaltung bei einigem Stehen schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen. Die Lösungen von kohlensaurem Kali und Natron lösen das Frangulin ebenfalls beim Erhitzen, während kohlensaures Ammon das nicht bewirkt. Die Lösungen erscheinen alle dunkel kirschrot gefärbt, auf Zusatz von Säuren im Überschufs entsteht ein gelber flockiger Niederschlag.

Casselmann gibt den Schmelzpunkt bei 249°, Faust bei 226° liegend an, während mein Frangulin bei 228 bis 230° schmilzt. Gegen die Reinheit ihres Präparates sprechen die Angaben dieser beiden Autoren über die Krystallform. Casselmann will unter dem Mikroskop gelbe durchsichtige, quadratische Tafeln erkannt haben, Faust, der weder bei seinem Frangulin, noch bei dem, welches er von Casselmann selbst erhalten, eine bestimmte Krystallform erkennen kann, läfst die Frage über die Krystallform ganz offen. Ich habe nun die Beobachtung gemacht, dafs das Frangulin so lange seinen krystallinischen Charakter versteckt, als sich noch Verunreinigungen irgend welcher Art in seiner Begleitung finden. Sind diese durch oftmaliges Umkrystallisieren entfernt, so tritt die Krystallform des Frangulins in kleinen, mikroskopischen, beim langsamen Ausscheiden oft morgensternartig gruppierten Nädelchen hervor, vorzüglich, wenn die Krystallisation aus Eisessig bewirkt wird. Ich selbst habe zeitweilig beim Umkrystallisieren des Frangulins als Verunreinigung einen nur schwer davon trennbaren, in durchsichtigen, zu Warzen vereinigten Blättchen krystallisierenden Körper beobachtet, denselben, der sich, wie früher bemerkt, beim Aufnehmen des ätherischen Auszuges mit Alkohol an den Wandungen der Gefäfse ausgeschieden hatte. Wahrscheinlich ist, dafs auch das Casselmann'sche Präparat mit demselben vermischt gewesen ist und derselbe darnach die Krystallform seines Frangulins bestimmt hat.

Getrocknet stellt das Frangulin eine schön hellgelbe, etwas seideglänzende, spröde Masse dar.

Beim Trocknen gab es kein Krystallwasser ab. Zur Elementaranalyse verwendete ich aus beiden Rinden gewonnenes Frangulin, dieselben ergaben folgendes Resultat:

I. 0,2515 g Substanz lieferten:

0,555 g CO_2 = 0,1513 g C = 60,15 Proz.
0,1242 g H_2O = 0,0138 g H = 5,48 „

II. 0,2942 g Substanz:

0,6522 g CO_2 = 0,1778 g C = 60,45 Proz.

0,141 g H_2O = 0,0156 g H = 5,30 „

III. 0,254 g Substanz:

0,5635 g CO_2 = 0,1536 g C = 60,47 Proz.

0,1207 g H_2O = 0,0134 g H = 5,28 „

IV. 0,2527 g Substanz:

0,559 g CO_2 = 0,1524 g C = 60,31 Proz.

0,1212 g H_2O = 0,0134 g H = 5,30 „

V. 0,2807 g Substanz:

0,6233 g CO_2 = 0,1699 g C = 60,52 Proz.

0,133 g H_2O = 0,0148 g H = 5,26 „

Berechnet für $C_{21}H_{20}O_9$	Gefunden im Mittel
C = 60,57	60,38
H = 4,80	5,32
O = 34,63	34,30

Die für den C-Gehalt gefundenen Werte würden demnach gegen die von Casselmann ein Mehr von ungefähr 3 Proz. aufweisen.

Für die weitere Untersuchung des Frangulins und zur Erhärtung der von mir für dasselbe aufgestellten Formel hielt ich die Untersuchung seiner Spaltungsprodukte für meine nächste Aufgabe. Zu diesem Zweck wurde das Frangulin sehr fein mit Wasser angerieben (eine Vorsichtsmafsregel, die unbedingt notwendig ist, da die Spaltung bei gröfseren Partikeln äufserst langsam oder trotz langen Kochens gar nicht erfolgt), darauf mit 20proz. Schwefelsäure am Rückflufskühler gekocht. Die hellgelbe Farbe des Frangulins ging dabei allmählich in eine dunklere über, bis sie nach 4 bis 5stündigem Kochen braunrot erschien. Auf dem Filter gesammelt, zeigte die voluminöse Masse unter dem Mikroskop deutliche Krystallform. Dieses Spaltungsprodukt löste sich unter gelindem Erwärmen in Alkohol und Äther. Um dasselbe von etwa unzersetztem Frangulin zu trennen, wurde wiederholt mit Äther aufgenommen und endlich aus Eisessig umkrystallisiert. So gereinigt, stellte das Spaltungsprodukt eine leichte rote Krystallmasse dar, die in Bezug auf Farbe, Krystallform, Verhalten den verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber u. s. w. die gröfste Ähnlichkeit mit Emodin zeigte. Die Vermutung, in dem Spaltungsprodukt Emodin gefunden zu haben, wurde durch den bei 254° liegenden Schmelzpunkt und die bei der Elementaranalyse gefundenen Werte zur Gewifsheit.

Behufs der Krystallwasserbestimmung wurde die Substanz bei 135 bis 140° getrocknet. Hierbei verloren:

1. 0,2243 g Substanz 0,0148 g H_2O = 6,59 Proz.
2. 0,24175 g „ 0,0150 g H_2O = 6,24 „
3. 0,2954 g „ 0,0185 g H_2O = 6,29 „

Bei den folgenden Verbrennungen lieferten:

I. 0,2095 g Substanz:
0,5128 g CO_2 = 0,1398 g C = 66,73 Proz.
0,0820 g H_2O = 0,0091 g H = 4,34 „

II. 0,2267 g Substanz:
0,5535 g CO_2 = 0,15095 g C = 66,58 Proz.
0,0882 g H_2O = 0,0098 g H = 4,32 „

III. 0,2769 g Substanz:
0,676 g CO_2 = 0,1843 g C = 66,55 Proz.
0,106 g H_2O = 0,0117 g H = 4,25 „

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$	Gefunden im Mittel
C = 66,67	66,62
H = 3,70	4,29
O = 29,63	29,09
H_2O 6,25	6,37

Zum weiteren Identitätsnachweis stellte ich die Dibromverbindung und die Triacetylverbindung dar. Der Mangel an einer gröſseren Menge des Zersetzungsproduktes hinderte mich, gröſsere Mengen in Arbeit zu nehmen, so daſs ich die Beschreibung der äuſseren Eigenschaften und die Bestimmung der Schmelzpunkte der erhaltenen Verbindungen als Beweis gelten lassen muſs.

Die Dibromverbindung schied sich auf Zusatz von Brom im Überschuſs zu der in Äther gelösten Substanz in gelbroten Nadeln krystallisierend voluminös ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig lag der Schmelzpunkt bei 246 bis 248°.

Die Triacetylverbindung durch Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat dargestellt, zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig jene hellgelben Prismen, deren Schmelzpunkt bei 192 bis 194° lag.

Zum endlichen Beweis unternahm ich die quantitative Bestimmung des bei der Zersetzung des Frangulins sich abspaltenden Emodins. Zu diesem Zwecke wurde das Spaltungsprodukt auf einem gewogenen Filter gesammelt und bei 130° getrocknet.

1,0675 g Frangulin lieferten 0,7008 g Emodin
1,240 g „ „ 0,823 g „

Nach der Berechnung enthält Frangulin von der Formel $C_{21}H_{20}O_9$ an Emodin von der Formel $C_{15}H_{10}O_5$

	Gefunden	
64,90 Proz.	66,37 Proz.	65,64 Proz.

Obwohl das Kochen bei der Zersetzung des Frangulins sehr lange fortgesetzt worden war, so liefsen sich doch noch nach dem Aufnehmen des Spaltungsprodukts mit Äther als Rückstand sehr geringe Mengen Frangulins erkennen, aus welchem Grunde der Prozentgehalt an Emodin besonders im ersten Falle etwas zu hoch gefunden wurde.

Um den abgespaltenen Zucker zu gewinnen, wurde das Filtrat mit kohlensaurem Baryt abgestumpft, eingedampft und wiederholt mit absolutem Alkohol aufgenommen. Obwohl ich die verhältnismäfsig grofsen Mengen von Baryumsulfat, die sich bei der Neutralisierung der ziemlich konzentrierten Schwefelsäure gebildet hatten, wiederholt mit Alkohol auskochte, gelang es mir nicht, den hartnäckig zurückgehaltenen Zucker vollständig wiederzugewinnen. Die erhaltene Menge war zu gering, um einige Elementaranalysen ausführen zu können, indessen genügend, um seine Eigenschaften beobachten zu können.

Der Geschmack war süfslich-fade. Fehling'sche Lösung wurde schon in der Kälte nach wenigen Minuten, sofort beim Erwärmen reduziert. Die Ebene des polarisierten Lichtes wurde selbst durch ganz verdünnte Lösung nach rechts abgelenkt. Auf Zusatz von Hefe zur wässerigen Lösung wurde keine Spur von Gärungserscheinung beobachtet.

Diese Eigenschaften sprachen dem vorliegenden Zucker die Identität mit Glykose ab. Es ist vielmehr kaum zu bezweifeln, dafs der bei der Spaltung des Frangulins auftretende Zucker derselbe ist, den Liebermann früher bereits aus dem Glykosid in den Früchten von Rhamnus cathartica isoliert, als isomer mit Isodulcit bestimmt und dem er den Namen „Rhamnodulcit“ gegeben hat.

Demnach verläuft die Spaltung des Frangulins unzweifelhaft nach folgender Gleichung:

$$C_{21}H_{20}O_9 + H_2O = C_{15}H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_5.$$

Wenn irgendwo, so mufste die Frangulinsäure als Spaltungsprodukt des Frangulins auftreten. Dies war nicht der Fall. Daraus folgt, dafs

sich in der Rinde von Rhamnus Frangula eine Frangulinsäure, wie sie die früheren Bearbeiter dieser Rinde gefunden zu haben glaubten, nicht existiert. Die Angaben über die Eigenschaften der Frangulinsäure von Faust und von v. Keufsler stimmen genau mit den Eigenschaften des Emodins überein. Es ist daher ohne alle Frage der von Jenen isolierte und als Frangulinsäure bezeichnete Körper mit dem von Liebermann aus dem Merck'schen Präparat, wie auch jetzt wieder von mir selbst (sowohl frei in der Rinde vorkommend, wie auch als Spaltungsprodukt des Frangulins auftretend) isolierten Emodin identisch.

Die Frage über die Konstitution der Frangulinsäure, ob dieselbe nach Faust ein Dioxyanthrachinon, oder nach von Keufsler ein Trioxyaethylanthrachinon ist, wird dadurch erledigt, dafs Liebermann an der Hand der aus dem Emodin erhaltenen Triacetylverbindung, wie auch nach dem durch Reduktion mit Zinkstaub erhaltenen Methylanthracen, die Konstitution des Emodins, welches schon früher aus Rhabarber gewonnen worden war, als ein Trioxymethylanthrachinon unzweifelhaft nachgewiesen hat.

Am Schlusse dieser Abhandlung über die chemischen Bestandteile der Faulbaumrinde will ich noch einige Bemerkungen machen über den Körper, den ich als Verunreinigung meines Frangulins angetroffen habe und der sich, wie oben bemerkt, aus dem ätherischen Auszuge nach der Aufnahme desselben mit Alkohol abgeschieden hatte. Die geringe Menge von 0,8 g setzte mich aufser Stand, die Natur dieses Körpers näher bestimmen zu können, indessen scheint derselbe in naher Verwandtschaft zum Emodin zu stehen.

Nach dem Umkrystallisieren aus heifsem Eisessig erscheint derselbe als goldartig schimmernde leichte Krystallmasse. Unter dem Mikroskop läfst der Körper hellgelbe, durchsichtige, vierseitige Säulen erkennen, deren Enden in lange Spitzen ausgezogen sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 199°. Mit Alkalien gibt er, wie das Emodin, kirschrot gefärbte Lösungen.

Cascara sagrada.

Cascara sagrada, in Amerika schon lange als Heilmittel gebräuchlich, hat seit den letzten Jahren als solches auch in Deutschland Aufnahme gefunden.

Cascara sagrada ist die Rinde von Rhamnus Purshiana, eines in den Küstenstrichen von West-Amerika einheimischen Strauches,

der in seinem äusseren Habitus den europäischen Rhamnusarten völlig gleicht.

Die Rinde kommt in aufsen violettbraun gefärbten, an der Oberfläche von einer weifsen Flechte überzogenen, innen glatten, gelbrötlichen, rinnen- oder röhrenförmigen, bis 6 cm breiten und 2 bis 3 mm dicken Stücken in den Handel.

Nach W. T. Wenzell ist das aktive Prinzip von Rhamnus Purshiana ein Glykosid, welches tief orangerote kleine Krystalle bildet, die bei 230° zu langen, flachen, orangeroten Prismen sublimieren, sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefroter Farbe lösen und jedenfalls identisch mit Frangulin sind.

Auch Cascara sagrada teilt mit der Faulbaumrinde die Eigenschaft, dafs ihre Extrakte, im frischen Zustande genossen, jene unangenehmen Nebenerscheinungen (Kolik, Brechreiz) hervorrufen, die bei den Präparaten aus alter Rinde nicht auftreten.

Das Alter der von mir bearbeiteten Rinde liefs sich nicht mehr feststellen, doch mag sie, wie sie gewöhnlich auf den Markt gebracht zu werden pflegt, vorjährig gewesen sein.

Bei der Bearbeitung der Rinde verfuhr ich wie bei der Behandlung der Faulbaumrinde.

10 kg Rinde wurden zunächst mit Äther extrahiert, und nach Abtreibung des Äthers mit 98proz. Alkohol ausgezogen. Das ätherische Extrakt wurde hier unter Zusatz von Wasser mit Petroläther ausgeschüttelt. Diese Operation mufste oft wiederholt werden, bis die Ausschüttelungen fast farblos erschienen. Beim Abziehen des Petroläthers schied sich alsbald aus den fetthaltigen, dunkelgefärbten Mutterlaugen ein flockiger, braunroter, krystallinischer Körper aus, der sorgfältig gesammelt wurde. Die Arbeit war eine äufserst mühsame und ergebnisarme. Bei sechs- bis siebenwöchiger Thätigkeit konnte ich nur etwa 5 g dieses Körpers gewinnen.

In gleicher Weise, wie bei der Faulbaumrinde, durch Ausschütteln des mit Wasser versetzten alkoholischen Extraktes, erhielt ich auch hier, nach dem Abziehen des Äthers, einen von Krystallnadeln durchsetzten Rückstand, welcher zur Trockne gebracht und in heifsem Eisessig gelöst, beim Erkalten gut ausgebildete Krystalle ausfallen liefs.

Nach dem äufseren Aussehen glaubte ich nunmehr zwei verschiedene Körper gewonnen zu haben, indessen stellte sich sehr bald heraus, dafs

der durch Petroläther aus dem ätherischen Extrakt gewonnene mit dem durch Äther aus dem alkoholischen Extrakt isolierten Körper identisch war. Durch die Extraktion der Rinde mit Äther war bereits ein Teil dieses Körpers in Lösung gegangen.

Nach Feststellung der Identität dieser beiden Körper mufste die grofse Ähnlichkeit derselben mit dem Emodin aus Frangula auffallen. Die Vermutung, hier ebenfalls Emodin gefunden zu haben, wurde durch den bei 254° liegenden Schmelzpunkt und durch die bei der Elementaranalyse erhaltenen Werte bestätigt.

Für die Krystallwasserbestimmung wurde die Substanz bei 135 bis 140° getrocknet. Es lieferten:

0,310 g Subst. 0,0198 g H_2O = 6,38 Proz.
0,431 g „ 0,0270 g H_2O = 6,25 „

Bei der Verbrennung wurden erhalten aus:

I. 0,204 g Substanz:
0,4938 g CO_2 = 0,13467 g C = 66,00 Proz.
0,0673 g H_2O = 0,0075 g H = 3,71 „

II. 0,2517 g Substanz:
0,6123 g CO_2 = 0,1669 g C = 66,31 Proz.
0,086 g H_2O = 0,0095 g H = 3,79 „

III. 0,223 g Substanz:
0,542 g CO_2 = 0,1478 g C = 66,27 Proz.
0,077 g H_2O = 0,0085 g H = 3,81 „

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$	Gefunden im Mittel
C = 66,67	66,19
H = 3,70	3,79
O = 29,63	30,02
H_2O 6,25	6,31

Zum weiteren Beweis für die Identität mit Emodin stellte ich die Dibromverbindung dar, die aus ätherischer Lösung auf Zusatz von Brom im Überschufs in jenen goldgeben Nadeln voluminös ausfiel. Der Schmelzpunkt lag bei 246 bis 248°.

Bei der durch Erhitzen der Substanz unter Zusatz von salpetersaurem Silber und rauchender Salpetersäure ausgeführten Brombestimmung wurde erhalten aus:

0,1965 g Substanz:
0,1693 g AgBr = 0,0720 g Br = 36,63 Proz.

Bei der Verbrennung mit vorgelegter Silberspirale lieferten:

I. 0,2199 g Substanz:

0,3372 g CO_2 = 0,0919 g C = 41,80 Proz.
0,043 g H_2O = 0,00477 g H = 2,17 „

II. 0,229 g Substanz:

0,3458 g CO_2 = 0,0943 g C = 41,17 Proz.
0,045 g H_2O = 0,005 g H = 2,17 „

Berechnet für $C_{15}H_8Br_2O_5$	Gefunden im Mittel
C = 42,05	41,48
H = 1,86	2,15
Br = 37,38	36,63
O = 18,71	19,74

Durch Kochen der Substanz mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem essigsaurem Natron wurde jene in Wasser sich ausscheidende hellgelbe Masse gewonnen, die aus Eisessig umkrystallisiert hellgelbe Prismen lieferte, deren Schmelzpunkt bei 192 bis 194° lag.

Bei der Elementaranalyse wurde erhalten aus:

0,2677 g Substanz:

0,6215 g CO_2 = 0,1695 g C = 63,31 Proz.
0,0971 g H_2O = 0,0107 g H = 4,03 „

Berechnet für $C_{15}H_7(C_2H_3O)_3O_5$	Gefunden
C = 63,63	63,31
H = 4,04	4,03
O = 32,33	32,66

Hieraus geht hervor, dafs auch in der Rinde von Rhamnus Purshiana Emodin enthalten ist. Frangulin, welches möglicherweise auch hier bei längerem Lagern auftritt, vermochte ich daraus nicht zu isolieren. Da ich auch einen weiteren krystallinischen Körper nicht entdecken konnte, so vermute ich, dafs der von Wenzell beschriebene, in seinen Eigenschaften mit dem Emodin übereinstimmende Körper mit dem von mir isolierten Emodin identisch ist und fälschlich von ihm als Glykosid angesehen worden ist.

Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.

Über eine neue mafsanalytische Methode zur Bestimmung des Quecksilberchlorids.

Von Dr. G. Kafsner.

Nachdem ich, angeregt durch Herrn Prof. Dr. Poleck, eine neue mafsanalytische Methode zur Bestimmung von Sublimat in Verbandstoffen aufgefunden und in der No. 22 der „Pharmaceutischen Centralhalle“, Jahrgang 1888, der Öffentlichkeit übergeben hatte, blieb mir die Aufgabe übrig, das Prinzip derselben noch näher zu beleuchten und dafür die wissenschaftliche Begründung zu erbringen. Die Ausführung dieser neuen Methode, welche unter den vielen bereits zur Sache gemachten Vorschlägen wohl den gröfsten Anspruch auf rasche Handhabung erheben dürfte und sich deshalb besonders für die pharmaceutische Praxis empfiehlt, ist kurz wiederholt folgende:

Es werden 50 g des betreffenden Verbandstoffes, ohne dafs derselbe erst zerschnitten oder zerzupft zu werden braucht, in eine trockene und starkwandige Porzellanschale gebracht, in dieser zunächst mit genau 500 ccm kalten destillierten Wassers übergossen und mit einem unten flachen und breiten Pistill tüchtig, aber ohne Flüssigkeit zu verspritzen, durchgearbeitet. Hierauf giefst man genau 500 ccm einer Lösung von 0,4 g Brechweinstein und 1 g phosphorsaurem oder an Stelle desselben 1—2 g essigsaurem Natron auf den Inhalt der Schale und setzt das Durcharbeiten der Substanzen mit der nötigen Vorsicht fort.

Man erhält auf diesem Wege eine sehr innige Vermischung und infolge des Zusatzes des Brechweinsteins eine milchige Trübung, hervorgerufen durch die in allen Teilen des Gemisches eintretende Zersetzung des Sublimats. Es bildet sich nämlich dabei ein höchst fein verteiltes weifses Pulver, welches aber in seiner Hauptmenge von dem Gewebe resp. den Fasern des Verbandstoffes zurückgehalten und auf diesen niedergeschlagen wird.

Man filtriert jetzt von der Gesamtmenge der auf den Stoff gegossenen Flüssigkeit (nämlich 1000 ccm) ca. 500 ccm ab und titriert dieselben mit $^1/_{10}$-normaler Jodlösung, nachdem man etwas frisch bereiteten Stärkekleister und eine hinreichende Menge doppeltkohlensauren Natrons zugegeben hatte.

Berechnet man die verbrauchte Anzahl der Kubikcentimeter der Jodlösung auf Brechweinstein, so erfährt man die Menge desselben, welche von dem aliquoten Teil von 0,4 g noch im Filtrat übrig geblieben ist.

Für diese Reaktion stellte ich[1]) folgende Gleichung auf:

$$4\,HgCl_2 + Sb_2O_3 + 2\,H_2O = 4\,HCl + Sb_2O_5 + 4\,HgCl.$$

Ich setzte darin der Uebersichtlichkeit wegen an Stelle des Brechweinsteins die Formel des ihm äquivalenten Antimonoxyds und trug auch dem Umstande keine Rechnung, dafs der Prozefs nicht bei Gegenwart freier Salzsäure, sondern nur bei Anwesenheit von Phosphorsäure und organischen Säuren, wie Weinsäure, Essigsäure u. dgl. normal verläuft.

Man sieht aus dieser Gleichung, dafs der oben erwähnte weifse Körper nichts anderes als Calomel oder Quecksilberchlorür ist, welches sich durch Reduktion des Sublimats unter Oxydation der antimonigen Säure zu Antimonsäure gebildet hatte.

Nach dieser Gleichung berechnet man nun aus dem Verbrauch des Brechweinsteins resp. Antimonoxyds das im Verbandstoff vorhandene Quecksilberchlorid.

Um nun für diese neue mafsanalytische Methode den Beweis allgemeiner Brauchbarkeit zu erbringen, ist es notwendig, eine Reihe von Fragen zu beantworten, deren Bejahung jeden Zweifel an der Richtigkeit des Prozesses widerlegen mufs.

Diese Fragen, welche man sich hierbei zu stellen hat, sind folgende:

1. Ist der weifse unlösliche Körper in der That Calomel oder besteht er auch aus Antimonsäure bezw. Phosphorsäure?
2. Wie viel Calomel bildet sich hier aus einer gegebenen Menge Sublimat?
3. Welche Körper finden sich in der von dem Niederschlag abfiltrierten Lösung?
4. Verläuft die Umsetzung immer glatt, gleichviel ob die Flüssigkeit konzentriert oder verdünnt ist?
5. Welches sind die Bedingungen, welche das Gelingen der Umsetzung verhindern?

---

[1]) Pharm. Centralh. 1888, No. 22, p. 268.

Ad 1. Der sich bei der Vermischung einer Lösung von Brechweinstein mit einer solchen von Sublimat abscheidende Niederschlag ist entweder rein weifs oder zuweilen von gelblich weifser Farbe und von so grofser Feinheit, dafs er nur bei wiederholtem Filtrieren vom Filtrierpapier zurückgehalten werden kann. Das Auftreten der Gelbfärbung beobachtete ich namentlich bei Anwendung von phosphorsaurem Natron, während der Niederschlag bei Benutzung des essigsauren Natrons rein weifs erschien.

Er zeigt sich ferner unter dem Mikroskop in Gestalt äufserst kleiner Körperchen, welche sich besonders nach Anwendung des phosphorsauren Natrons nach wiederholtem Schütteln ähnlich wie Chlorsilber, doch keineswegs in demselben Grade, käsig zusammenballen.

Wie grofs in diesem Falle die Feinheit des Pulvers sein kann, geht auch daraus hervor, dafs die aus 0,5 g Sublimat entstandene Menge des Niederschlags nach 10 Minuten langem Stehen in der Flüssigkeit einen Raum von circa 10 ccm einnahm, um erst nach längerer Zeit auf ein kleineres Volumen zusammenzusinken.

Der Niederschlag löste sich weder in Salzsäure, Salpetersäure, noch in Schwefelsäure, dagegen leicht in Königswasser. Mit Ammoniak übergossen, wurde er schwarz, ebenso durch Kalkwasser. Mit einer jodhaltigen Jodkaliumlösung färbte er sich erst gelb, dann brennend rot. — Alle diese Reaktionen lassen erkennen, dafs der fragliche Körper in der That Quecksilberchlorür ist. Ob er es nun in seiner ganzen Masse ist, oder ob er nicht gleichzeitig noch andere von den Fällungsmaterialien herrührende Beimischungen unlöslicher Natur enthält, wie z. B. etwa Phosphorsäure, Antimonoxyd, antimonsaures Natron, war am besten auf quantitativem Wege zu ermitteln.

Ad. 2.

Versuch I.

Es wurden daher 0,5 g Sublimat mit 0,334 g Brechweinstein und 1,0 g phosphorsaurem Natrium durch Mischen der betreffenden Lösungen gefällt und das Ganze zu 100 ccm aufgefüllt. Die trübe Mischung wurde nicht erst absetzen gelassen, sondern bald durch ein bei 100° C. getrocknetes und darauf gewogenes Filter filtriert, da ich fand, dafs der noch in der Flüssigkeit suspendierte feine Körper, nachdem man seine Hauptmenge hatte absetzen lassen, auf diese Weise leichter durch das Papier hindurchgerissen wurde, als wenn bereits eine dünne Lage des fast käsigen Niederschlags das Papier bedeckte.

Von dem Filtrat, welches schwach sauer reagierte, verwendete ich 50 ccm zur Titrierung mit $^1/_{10}$-normaler Jodlösung, nachdem ich zu diesem Zwecke etwas Natriumbicarbonat und frisch bereiteten Stärkekleister zugesetzt hatte.

Ich verbrauchte 1,00 ccm der Jodlösung und fand also in 50 ccm der Flüssigkeit 0,0167 g Brechweinstein wieder, von der Gesamtmenge der in 100 ccm der Mischung enthaltenen 0,334 g demnach 0,0334; mithin waren 0,3006 g Brechweinstein verbraucht, und berechnet sich hieraus die dadurch umgesetzte Menge des Sublimats auf 0,4878 g.

Der Niederschlag wurde auf dem Filter mit destilliertem Wasser ausgewaschen und dann bei 100° C. getrocknet. Er wog 0,430 g.

Versuch II.

Ganz in derselben Weise wie bei Versuch I wurde jetzt wieder eine Mischung von 0,5 g Sublimat, 0,334 g Brechweinstein bereitet, aber an Stelle des phosphorsauren Natriums essigsaures Natrium genommen. Von dem Filtrat der auf 100 ccm aufgefüllten Mischung nahm ich ebenfalls wieder 50 ccm zur Titrierung, wozu ich 0,95 ccm $^1/_{10}$-normaler Jodlösung verbrauchte. Es wurden also von der in Arbeit genommenen Brechweinsteinmenge in 50 ccm 0,01586, in 100 ccm demnach 0,03173 wiedergefunden. Daraus ergiebt sich, dafs 0,3023 g Brechweinstein zur Umsetzung verbraucht worden waren; mithin fand ich hier 0,490 g Sublimat. Der sorgfältig gewaschene und bei 100° C. getrocknete Niederschlag wog 0,441 g.

Es mufs übrigens bemerkt werden, dafs in beiden Versuchen die Filtrate keine Reaktion mehr mit Schwefelammonium gaben, weder Fällung noch Färbung, dafs also alles Quecksilberchlorid aus der Flüssigkeit verschwunden war, d. h. völlig umgesetzt sein mufste.

Diese Resultate der Gewichtsbestimmung des Calomels zusammengestellt ergeben:

	Gefunden	Berechnet
Versuch I.	0,430 = 99,1 Proz.	0,434.
„ II.	0,441 = 101,6 „	

Man sieht, dafs für den Fall, dafs der Niederschlag nichts anderes als Calomel ist, die gefundenen Zahlen schon sehr gut mit den berechneten übereinstimmen.

Es wurden nun die Niederschläge beider Versuche in einem Porzellantiegel mitsamt dem Filter verascht und geglüht, wodurch das Calomel sich verflüchtigen, das Antimonoxyd aber, welches demselben etwa beigemischt sein konnte, als Sb_2O_4 resp. antimonsaures Natrium, ebenso etwa vorhandene Phosphorsäure zurückbleiben mufste.

Ich erhielt aus dem Niederschlage von Versuch I nach Abzug der Filterasche 0,0034, aus dem Niederschlage von Versuch II. 0,0060 g nicht flüchtigen Rückstand, so dafs ich statt der berechneten Menge von 0,434 g Calomel in

I. 0,4266 g
II. 0,4350 g erhalten hatte.

Man wird nicht fehl gehen, diesen geringen feuerbeständigen Rückstand als Sb_2O_4 anzusehen, da es nicht wahrscheinlich ist, dafs bei der schwach sauren Reaktion sich etwas anderes als Antimonsäure abgeschieden haben konnte.

Dem Einwand, dafs sich vielleicht ein Teil des Antimons beim Glühen des Filterrückstandes in der vorigen Mischung mit Calomel als Chlorantimon verflüchtigt haben könnte, suchte ich dadurch zu begegnen, dafs ich eine gewogene Menge Sb_2O_4 mit dem vierfachen Gewichte Calomel mischte und bis zur völligen Vertreibung des Quecksilbersalzes im Porzellantiegel glühte. Der Inhalt des Tiegels zeigte jetzt genau dasselbe Gewicht, wie es die angewandte Antimonverbindung besafs, welche ich durch längeres vorsichtiges Glühen von Antimonoxyd an der Luft bis zur Gewichtskonstanz dargestellt hatte.

Der Versuch zeigt, dafs beim Glühen von dieser Antimonoxydverbindung mit Calomel kein Verlust an Antimon stattfindet und dafs die von mir oben ausgeführte Bestimmungsweise des feuerbeständigen Rückstandes berechtigt war.

Dafs sich kein Antimon verflüchtigt haben konnte, ergiebt sich aber auch ganz unzweifelhaft aus den Resultaten der Titrierung mit Jodlösung, nachdem das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und Salzsäure behandelt worden war (siehe weiter unten). Ich verbrauchte hierbei fast genau so viel Kubikcentimeter Jodlösung, als sie der ganzen Menge des im zugesetzten Brechweinstein enthaltenen Antimonoxyds entsprechen.

Aus diesen Resultaten geht hervor, dafs in der That der bei den obigen zwei Versuchen erhaltene weifse Körper Calomel und nur in sehr unbedeutendem Verhältnisse mit einer fremden Substanz verunreinigt ist und dafs die erhaltene Calomelmenge fast genau

derjenigen entspricht, welche aus 0,5 g Sublimat erwartet werden konnte. Dem entspricht auch ferner das Resultat der jodometrischen Analyse, insofern ich in I. 0,4878 g, in II. 0,490 g $HgCl_2$, statt 0,5 wiederfand. Zu diesen Beweisen kommt noch der Umstand, dafs in beiden Filtraten durch Schwefelammon Quecksilber nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

Ad 3. Wenn nach den bisher angestellten Versuchen der Rückstand auf dem Filter in der That nur Calomel ist, so folgt daraus, dafs das Filtrat davon alle übrigen noch zugesetzten Substanzen, vermehrt um das bei der Calomelbildung aus dem Quecksilberchlorid abgetretene Chlor, enthalten mufste. Dafs das Chlor nur als Salzsäure ausgetreten sein und durch die Einwirkung auf das Dinatriumphosphat (Versuch I) und das Natriumacetat (Versuch II) die am Ende auftretende saure Reaktion veranlafst haben kann, liegt auf der Hand.

In ersterem Falle mufste bei dem in Arbeit genommenen Mengenverhältnis von Sublimat und gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium das saure Natriumphosphat, NaH_2PO_4, in letzterem freie Essigsäure entstehen, daneben selbstverständlich Chlornatrium. Da diese Körper in Wasser leicht löslich sind, können sie nur im Filtrat, und zwar in ihrer ganzen Menge enthalten sein.

Aufserdem enthält das Filtrat die von dem Brechweinstein abgeschiedene oder als Kaliumbitartrat vorhandene Weinsäure, ferner den Rest des Brechweinsteins, welcher durch Jodlösung titrimetrisch bestimmt worden war, und endlich das Umwandlungsprodukt des im Sinne obiger Gleichung aus dem Brechweinstein herrührenden Antimonoxyds. Dafs letzteres nur zu Antimonsäure geworden sein kann, ergiebt sich einmal daraus, dafs sich in dem schwach sauren Filtrat mit der Zeit und ganz von selbst ein weifser Niederschlag (nämlich Antimonsäure) bildete, welcher, mit starker Salzsäure behandelt, sich auf Zusatz von Wasser trübte und mit Schwefelwasserstoff orangerot färbte, während alles noch vorhandene Antimonoxyd in der weinsäurehaltigen Flüssigkeit gelöst blieb.

Es ergiebt sich aber auch daraus, dafs das Filtrat bei direkter Titrierung mit Jodlösung nur wenig Kubikcentimeter derselben verbraucht, während dasselbe nach Zerstörung resp. Reduktion durch Zusatz von Salzsäure, Einleiten von Schwefelwasserstoff und Kochen mit starker Salzsäure bedeutend mehr verlangte. Es bildet sich in diesem Falle unter Abscheidung von Schwefel rotes dreifach Schwefelantimon,

welches durch Salzsäure zu Antimonchlorür wird und nach Zusatz von Weinsäure und Natriumbicarbonat als Antimonoxyd bestimmt werden kann.

Die gröfsere Menge der nach solcher Behandlung des Filtrats verbrauchten Kubikcentimeter Jodlösung kann daher nur auf Rechnung der gebildeten Antimonsäure kommen.

Ich fand z. B. auf 25 ccm Filtrat einer Mischung von 0,5 $HgCl_2$ 1,0 g Natriumacetat, 0,334 Brechweinstein und Wasser bis zum Volumen von 100 ccm, bei direkter Titrierung nur einen Verbrauch von 0,5 ccm $^1/_{10}$-normaler Jodlösung.

Auf 20 ccm desselben Filtrats aber, nachdem dasselbe mit Schwefelwasserstoff reduziert und nach Lösung des Sb_2S_3 mit Salzsäure und Weinsäure unter Zusatz von $NaHCO_3$ titriert worden war, mufste ich bis zur Blaufärbung der Stärke 4,05 ccm Jodlösung zusetzen; folglich kommen auf die ganzen 100 ccm obiger Mischung $5 \times 4{,}05$, d. s. 20,25 ccm $^1/_{10}$-normaler Jodlösung.

Da dies aber nahezu dieselbe Menge Jodlösung ist, welche auf die Gesamtmenge des zugesetzten Brechweinsteins (nämlich 0,334 g) erforderlich sind, so ergibt sich auch hieraus, dafs fast das ganze Antimon in löslicher Form, und zwar $^1/_{10}$ als Brechweinstein und $^9/_{10}$ als Antimonsäure im Filtrat enthalten sein müssen.

Der geringe Überschufs von 0,25 ccm Jodlösung, der sich aus dem Titrierversuch berechnet, ist wohl nur eine Folge der Beobachtungsfehler oder erklärt sich vielleicht auch daraus, dafs die nicht mehr ganz frische Jodlösung etwas schwächer als $^1/_{10}$-normal geworden war; in diesem Falle würden auch die oben aus der Titrierung gefundenen Werte für das Quecksilberchlorid (nämlich 0,4878 und 0,490) thatsächlich sich noch besser gestalten, als sie es ohne diese Annahme sind.

Man wird nicht fehlgehen, wenn man annimmt, dafs sich die bei der Reaktion zwischen Quecksilberchlorid und Brechweinstein bildende Antimonsäure zunächst an das Natrium bindet und als Natriumsalz in Lösung erhalten wird und so durch das Filter geht. Erst später findet wohl eine Zerlegung desselben statt, wofür das Auftreten des antimonhaltigen Niederschlags in der schwach sauren Flüssigkeit spricht, schneller bildet sich der Niederschlag nach Zusatz von etwas Salzsäure; möglicherweise ist die lösliche Form des Natriumsalzes das noch unbekannte orthoantimonsaure Natrium, denn das pyroantimonsaure Natrium ist als ein unlöslicher Körper in der qualitativen Analyse bekannt.

Wie dem auch sei, es ist nach Vorstehendem jedenfalls zweifellos, dafs sich im Niederschlag auf dem Filter nur höchst geringe Mengen Antimon (vergl. obige Zahlen) vorfinden, während das Filtrat fast die Gesamtmenge desselben enthält.

Aus allen hier aufgeführten Resultaten und den sich daran schliefsenden Betrachtungen ergibt sich daher ganz unzweifelhaft, dafs in der That der Prozefs im Sinne der oben aufgestellten Gleichung verläuft:

$$4\ HgCl_2 + 2\ H_2O + Sb_2O_3 = 4\ HgCl + 4\ HCl + Sb_2O_5.$$

Ad 4. Es fragt sich nun noch, ob die Reaktion auch in anderen Verhältnissen als in den bisher zur Ausführung der Versuche gewählten, namentlich z. B. auch in verdünnterer Lösung, vor sich geht.

Um dies zu entscheiden, wurden wiederum 0,5 g Sublimat in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0,334 g Brechweinstein und 1 g phosphorsaurem Natrium in etwa 900 ccm Wasser versetzt; das Ganze wurde dann auf 1000 ccm aufgefüllt. Von dem Filtrat verbrauchten 500 ccm 1,10 ccm obiger $^1/_{10}$-normaler Jodlösung und 400 ccm 0,75 ccm derselben.

Es wurden also einmal 0,480 und das zweite Mal 0,491 g Sublimat wiedergefunden.

Aus diesem Versuch geht hervor, dafs auch in ziemlich verdünnter Lösung noch das Quecksilberchlorid auf den Brechweinstein einzuwirken vermag.

Ad 5. Als ich in einem besonderen Falle der Mischung von 0,5 g $HgCl_2$, 1,0 g Na_2HPO_4 und Wasser ca. 2 g Chlornatrium zusetzte, um zu erfahren, wie der Prozefs bei Gegenwart einer gröfseren Menge Kochsalz verlaufen würde, erhielt ich ein Filtrat, welches sich bei der Titrierung mit $^1/_{10}$-normaler Jodlösung erst gelb, dann brennend rot färbte und in der Ruhe einen ebenso gefärbten Niederschlag absetzte.

Ich verbrauchte auch in diesem Falle eine weit gröfsere Menge Jod, als nach obiger Gleichung erforderlich war. Wie leicht einzusehen, kam dies nur daher, dafs das Filtrat noch Quecksilber enthielt, wie ich dessen Gegenwart auch noch durch Schwefelammon und andere Reagentien nachweisen konnte.

Der Umstand aber, dafs sich bei der Titrierung mit Jodlösung erst ein gelber Körper (Quecksilberjodür) und erst später, d. h. nach weiterem Zusatz von Jodlösung, ein roter bildete (Quecksilberjodid), deutete darauf hin, dafs entweder das Quecksilber in der Lösung in der Oxydulstufe

enthalten war, oder aber nachträglich infolge des Zusatzes von Natriumbicarbonat und der dadurch hervorgerufenen alkalischen Reaktion in Oxydulsalz verwandelt wurde.

Es läſst sich schwer entscheiden, ob in der That alles Quecksilberchlorid von vornherein durch den Brechweinstein reduziert und nur ein Teil des Calomels durch das Chlornatrium in Lösung erhalten wird, oder ob letzteres die Reduktion nur bis zu einem gewissen Grade verlaufen läſst. Gegen erstere Annahme spricht der Umstand, daſs ich nirgends in der Litteratur eine lösliche Doppelverbindung zwischen Calomel und Chlornatrium erwähnt fand, für letztere die Thatsache, daſs das Sublimat mit Kochsalz sich zu leicht löslichen Doppelsalzen vereinigt, wie dies schon aus dem Verschwinden der sauren Reaktion des Sublimats nach Zusatz von Chlornatrium hervorgeht.

Indessen muſs diese Frage noch eine offene bleiben, da auch das Verhalten des Filtrats gegen Kalkwasser kein deutliches Bild gab. Das eine Mal nämlich gab ersteres mit dem Reagens eine vorübergehende gelbe Trübung (Quecksilberoxydchlorid) und erst dann einen schwarzen Niederschlag, ein anderes Mal erhielt ich, und zwar nach längerem Stehen des Filtrats, mit Kalkwasser sofort einen schwarzen Niederschlag (Quecksilberoxydul), so daſs man glauben könnte, es sei das Quecksilber allmählich in die Oxydulform übergegangen und als Calomel gelöst geblieben.

Es wäre interessant, wenn es gelingen sollte, auf diesem oder ähnlichem Wege zur Darstellung löslicher Calomelverbindungen zu gelangen.

Aus dem eigentümlichen Verhalten des Chlornatriums folgt aber so viel, daſs die von mir vorgeschlagene Methode der Sublimatbestimmung nur bei Abwesenheit gröſserer Mengen des genannten Haloids und jedenfalls auch seiner Analoga ausgeführt werden kann. Geringere Mengen Kochsalz sind dagegen ohne merklichen Einfluſs, wie die Resultate aller übrigen Versuche zeigen, in denen doch überall infolge der Reaktion zwischen der aus dem Sublimat freigemachten Salzsäure und dem Natriumphosphat resp. Natriumacetat eine äquivalente Menge Chlornatrium entstanden war.

Für die Praxis ergibt sich daraus noch ferner, daſs man sublimathaltige Verbandstoffe zum Zwecke der Bestimmung des Quecksilberchlorids nach meiner Methode nicht mit kochsalzhaltigem Wasser extrahieren darf, wie es Beckurts für eine andere Bestimmungs-

methode vorschlug. Wie ich[1]) zeigte, ist bei der ungemein feinen Verteilung des Sublimats in den damit imprägnierten Stoffen dieses Hilfsmittel der Lösung gar nicht notwendig, sondern ist es völlig hinreichend, wenn man den Verbandstoff mit kaltem destilliertem Wasser und unter beständigem Drücken und Abheben mittels einer breiten Porzellankeule durcharbeitet.

Bei dem darauf folgenden Zumischen der Brechweinsteinlösung tritt dann die chemische Einwirkung der bezüglichen Körper an allen Teilen und Fasern des Stoffes wie der Flüssigkeit ein, so dafs man sicher sein kann, dafs keine Spur des Sublimats mehr als solches im Gewebe enthalten ist.

Man sieht, dafs auf diesem Wege eine Isolierung des Quecksilberchlorids aus dem Verbandmaterial vermieden wird, was ja nach mancherlei auch von anderer Seite angestellten Versuchen seine grofsen Schwierigkeiten besitzt.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Acetanilid (Antifebrin). Die von der Pharmakopöe-Kommission als Identitätsreaktion des Acetanilids (vergl. Archiv, Band 225, S. 1040) gewählte Indophenolreaktion kann man nach E. Ritsert in folgender Weise vereinfachen: Man kocht 0,1 g Acetanilid mit 1 ccm Salzsäure einige Male auf und gibt zu der Lösung, nachdem sie etwas abgekühlt ist, direkt die Chlorkalklösung in der Weise hinzu, dafs man den Reagiercylinder schief hält und die Chlorkalklösung behutsam zufliefsen läfst. An der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten entsteht eine rosarote, sofort in tief indigoblau übergehende Färbung, die sich bei mäfsigem Bewegen des Reagiercylinders der ganzen Acetanilidlösung mitteilt.

In Bezug auf die Löslichkeit des Acetanilids teilt E. Ritsert gleichzeitig mit, dafs sich dasselbe in der Wärme, d. h. bei einer Temperatur, welche über seinem Schmelzpunkte liegt, in jedem Verhältnis in fetten Ölen, Terpentinöl, Paraffinöl und Glycerin vollkommen klar auflöst.

Die Krystallform des Acetanilids ist je nach der Art des Lösungsmittels eine verschiedene; so krystallisiert es aus Wasser, Weingeist, Äther, Benzin, Glycerin und Aceton in den bekannten Blättchen, läfst man jedoch erwärmte Lösungen des Acetanilids in fetten Ölen, Terpentinöl oder Paraffinöl langsam erkalten, so scheidet es sich in langen, dünnen Krystallnadeln aus. Befreit man diese letzteren durch Abwaschen mit Äther und Pressen zwischen Fliefspapier von der Mutterlauge und löst sie dann in heifsem Wasser, Weingeist oder Aceton auf, so erhält man

---

[1]) Pharm. Centralh. No. 22.

beim Erkalten das Acetanilid wiederum in der Form von glänzenden Krystallblättchen. *(Pharm. Zeit. 33, p 327.)*

Chloralcyanhydrat. Zur Bereitung dieses als Ersatz (Archiv, Band 225, Seite 1059) für Aqua Amygdal. amar. bezw. Aqua Laurocerasi empfohlenen und in Bern auch bereits mit gutem Erfolge angewendeten Präparats soll man nach Kaiser und Schaerges in folgender Weise verfahren: 40 Teile wässerige konzentrierte (circa 45 prozentige) Blausäure werden mit 60 Teilen Chloralhydrat gemischt und am Rückflufstrichter bei 60 bis 70^{0} während 8 Stunden digeriert; hierauf wird die überschüssige Blausäure im Wasserbade verdunstet, wonach der syrupartige Rückstand beim Erkalten krystallinisch erstarrt. — Die Darstellung gründet sich auf die Thatsache, dafs sich zu Aldehyden Cyanwasserstoff direkt addiert, und es ist dieselbe daher eine sehr einfache; die benötigte Blausäure wird erhalten, indem aus einem Gemisch von 100 Teilen Ferrocyankalium und 70 Teilen englischer Sehwefelsäure, die vorher mit 100 Teilen Wasser verdünnt worden sind, bei einem eingeschalteten Rückflufsrohr 40 Teile abdestilliert werden. — Das so erhaltene Chloralcyanhydrat schmilzt bei 59^{0} und enthält 15,17 Proz. Blausäure (Durchschnitt von vier quantitativen Bestimmungen), was den von O. Hermes bezüglich der Dosierung des Präparats a. o. a. O. gemachten Angaben ziemlich genau entspricht. (Schweiz. Woch. f. Pharm. 26, 145.) — Die Verfasser nennen die Bereitung des Chloralhydrats nach der vorstehenden Vorschrift eine sehr einfache Sache, uns scheint das Operieren mit einer 45 proz. Blausäure nicht sowohl sehr einfach, als vielmehr sehr gefährlich zu sein; auch wird man wohl annehmen dürfen, dafs die Verfasser selbst nicht so unvorsichtig sind, „die überschüssige Blausäure auf dem Wasserbade zu verdunsten". (Anm. d. Ref.)

Lipanin und Leberthran. Auf Grund seiner Untersuchungen des von v. Mering als Ersatz des Leberthrans empfohlenen Lipanins (Archiv, 1. Aprilheft Seite 320) und vieler verschiedener Sorten Leberthran gelangt H. Unger zu der Ansicht, dafs die freie Säure ein Kriterium für die Wirksamkeit des Leberthrans nicht abgeben kann, dafs ferner ein gewissermafsen künstlich ranzig gemachtes Olivenöl den Leberthran nicht zu ersetzen vermag und dafs überhaupt die leichte Verdaulichkeit eines Fettes nicht allein auf dem Gehalte an freier Säure beruht. Wenn, was als vollkommen richtig anerkannt werden mufs, der sogenannte Dampfthran nicht der therapeutisch beste ist, so kommt das nicht daher, weil seine freie Säure gleich Null ist, sondern wahrscheinlich daher, weil er nur aus Lebern gewonnen wird.

Um einen guten, wirksamen Leberthran zu erhalten, müfsten nach des Verfassers Meinung aufser den gereinigten Lebern auch die Gallenblasen mit verarbeitet werden. Fette sind nach Hoppe-Seyler löslich in Flüssigkeiten, welche Gallensäuren enthalten, und emulgieren gerade in diesem Zustande leicht mit Eiweifslösungen. Es ist doch sehr wahrscheinlich, dafs die Gallensäuren die leichtere Endosmose des Leberthrans mitbedingen, sonst wäre es auffällig, dafs man unter allen Ölen gerade dies als leicht verdaulich und unter den Leberthransorten gerade die immer wieder als besonders wirksam gefunden hat, welche am meisten Gallensäuren enthalten, d. h. diejenigen, welche aus Gallenblasen und Lebern gewonnen wurden. — Ein solcher reinlich, ohne faulige Gärung, bereiteter und frischer Leberthran wird auch nie widerlich schmecken (der Fettgeschmack wird am besten durch Kauen von Schwarzbrot verdeckt) und auch phosphorsauren Kalk, Eisen und Jod, die übrigen Salze kommen wohl weiter nicht in Betracht, in der Menge enthalten, welche seine erfahrungsgemäfs gute medizinische Wirkung jedenfalls mitbeeinflufst. *(Pharm. Zeit. 39, p. 289.)*

Mel depuratum. Eine sehr einfache Vorschrift zur Bereitung von Mel depur. veröffentlicht G. Becker: Man mischt 5 Teile Mel crudum mit 3 Teilen Wasser und 2 Teilen Spiritus, läſst einige Tage stehen, filtriert, destilliert den Spiritus ab und dampft schlieſslich ein. Das so dargestellte Mel depuratum hat eine schöne helle Farbe und hält sich unbegrenzt lange. *(Pharm. Zeit. 33, p. 313.)*

Morphinhydrocyanat. Anläſslich der interessanten Mitteilungen von H. Kunz (Seite 307) über das Verhalten des Morphins zu Jodkalium und die Löslichkeitsverhältnisse von Morphinhydrojodat macht Neuſs darauf aufmerksam, daſs weit wichtiger noch für die pharmaceutische Praxis die analogen Verhältnisse des Morphinhydrocyanats erscheinen.

Mischt man eine Lösung von Morphinhydrochlorat mit Cyankalium, so scheidet sich alsbald das in Wasser schwer lösliche Morphinhydrocyanat aus, welches sich auf Zusatz von Salzsäure oder Alkohol wieder löst. Eine gleiche Ausscheidung resp. Trübung findet statt in einer Lösung von verhältniſsmäſsig geringen Mengen Morphin in Bittermandelwasser (0,05 des ersteren mit 20 g des letzteren zeigt schon die Reaktion), besonders, wenn dasselbe spiritusärmer geworden ist. Starkes Schütteln und Lichteinwirkung befördern die Ausscheidung, vorheriger Zusatz von Alkohol oder Salzsäure verhindern sie. Der Niederschlag setzt sich allmählich zu Boden und es kann der Fall eintreten, daſs der Patient im Anfang zu wenig, zuletzt aber eine bedenklich hohe Dosis Morphin erhält. Als die Reaktion vollständig verhindernd empfiehlt Neuſs, den Lösungen von Morphin in Bittermandelwasser ein Minimum Salzsäure (4 Tropfen auf 20 g) zuzusetzen. *(Pharm. Zeit. 33, p. 282.)*

Nachweis von Saccharin. Als eine weitere Methode zum Nachweis von Saccharin (vergl. Archiv, 1. Maiheft S. 421) in Nahrungsmitteln etc. empfiehlt Börnstein in der Zeit. f. anal. Chemie die folgende, welche sich auf die Überführung der Orthosulfobenzoësäure in Fluorescin gründet. Die zu untersuchenden Objekte werden in saurer Lösung mit Äther extrahiert, der ätherische Auszug wird verdampft und das hinterbleibende Saccharin zum Zwecke seiner Umwandlung in Fluorescin mit etwa der dreifachen Menge Resorcin und wenigen Tropfen konzentr. Schwefelsäure in einem trockenen Reagircylinder erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich rot, gelb, dunkelgrün und wallt alsdann unter Schwefelsäureentwickelung lebhaft auf. Man läſst dieses Aufwallen mehrmals stattfinden, alsdann anhalten; die Schmelze wird nun mit Wasser behandelt, dem etwas Natronlauge zugesetzt ist. Bei Anwesenheit von Saccharin erscheint die Lösung im durchfallenden Lichte ganz schwach rosa gefärbt, im auffallenden Lichte dagegen zeigt sie prachtvoll moosgrüne Fluorescenz. Die letztere ist derartig intensiv, daſs sie bei 0,001 g Saccharin in 5—6 Ltr. Wasser noch deutlich beobachtet werden kann. *(Durch Pharm. Zeitung.)*

Über Strophanthus. Aus einem längeren Artikel, in welchem G. Vulpius in sehr übersichtlicher Weise alles zusammenfaſst, was bis in die letzte Zeit über Strophanthus veröffentlicht worden ist, mag Nachstehendes hier Platz finden.

Über das „Woher“ dieser Droge, deren arzneiliche Verwendung sich immer mehr und wie es scheint für die Dauer einbürgert, sind wir heute noch nicht besser unterrichtet als damals, wo dieselbe zuerst in den Handel kam. Die gegenwärtig üblichen Einzelbenennungen von Strophanthussorten bezeichnen deshalb eben nur die Sorte, ohne Anspruch auf Bezeichnung der Stammpflanzen zu erheben. Unter Beiseitelassung feiner botanischer Unterscheidungen ist man dahin gelangt, vier Haupthandelssorten festzustellen:

1. Strophanthus vom Niger, dem Strophanthus hispidus der Sammlungen sehr nahe stehend oder mit ihm übereinstimmend, braune ovale, nach oben verloren in eine Spitze auslaufende Samen, unten abgerundet, auf beiden, besonders auf der vorderen Seite gewölbt und hier mit einer bis zur halben Länge laufenden Falte versehen. Die Oberfläche des 10 bis 18 mm langen Samens ist mit sehr kurzen dichten Haaren besetzt und erscheint dadurch sammetartig, zuweilen schillernd. Ist die Federkrone noch vorhanden, so zeigt sie einen 5 bis 6 cm langen Stiel und an dessen Ende einen reichen Büschel feiner, langer, seidenglänzender Haare. Hierher darf wohl auch eine in jüngster Zeit aufgetauchte und mit Rücksicht auf ihre einen Centimeter nicht ganz erreichende Länge als Strophanthus minor bezeichnete Samensorte gerechnet werden.

2. Strophanthus Kombé, grüne oder graugrüne Samen, oben plötzlich zugespitzt, unten meist stumpf, an der Bauchfläche stärker gewölbt als an der Rückenfläche, 12 bis 22 mm lang, mit schillernder, kurz behaarter Oberfläche, die Haare mit einer gewissen Regelmäfsigkeit nach vorn gerichtet und dadurch oft in förmliche Reihen gestellt erscheinend. Die Federkrone ist länger und gröfserbüschelig als bei der vorhergehenden Sorte. Der Geruch ist ein sehr ausgesprochen narkotischer. Diese Sorte ist im europäischen Handel die weitaus verbreitetste und wohl bei uns in Deutschland heute fast ausschliefslich vorkommend.

3. Strophanthus glaber von Gabûn, braune, ansehnliche, sehr gestreckte, 10 bis 20 mm lange, spindelförmige, vollständig kahle Samen, kaum gewölbt, auf der Bauchseite sogar öfters konkav und hier eine feine, deutliche, scharf hervorspringende, bis zur halben Länge des Samens reichende und dort in einer spindelförmigen Verbreiterung endigende Falte tragend. Der Stiel der Federkrone ist höchstens 2 cm lang, ihr Haarbüschel grofs und dicht, seine glatten, geschmeidigen Haare sind gegen den Samen herabgebogen.

4. Strophanthus lanuginosus vom Zambesi, graugrüne, eiförmige Samen, bedeckt mit einer dicken Schicht seidenglänzender, 2 bis 4 mm langer Haare, welche einen förmlichen Haarpelz bilden und den darunter versteckten, eigentlich braunen und kleinen Samen doppelt so grofs, d. h. 12 bis 16 mm lang erscheinen lassen. Der beschopfte Teil der kurz gestielten Federkrone ist ziemlich lang und besitzt kurze, nach Art der Pappeläste aufstrebende Federhaare.

Von diesen vier Sorten sind die beiden ersten weitaus am verbreitetsten, während die dritte, heute noch ziemlich seltene, voraussichtlich infolge ihres reichlichen Vorkommens im Gabûn wenigstens auf dem französischen Markte bald recht häufig sein wird. Aus ihr haben Hardy und Gallois seiner Zeit ihr Strophanthin dargestellt. Die vierte Sorte endlich soll in England ganz vorwiegend zur Bereitung der Fraser'schen Strophanthustinktur benutzt werden.

Dafs neben den Versuchen, unreifen und daher jedenfalls minderwertigen Samen auf den Markt zu bringen, auch der Betrug, den schon zur Bereitung von Auszügen benutzten Samen wieder dem Handel zu übergeben, geübt wird, darf nicht unerwähnt bleiben.

Der Gehalt der einzelnen Strophanthusarten an Strophanthin ist ein aufserordentlich verschiedener, denn er schwankt zwischen 7,5 pro Mille (vom Niger) und 26,0 pro Mille (Kombé); neben dem stickstofffreien Strophanthin hat Bardet noch ein zweites, stickstoffhaltiges Glykosid aufgefunden, welches bis jetzt nur amorph erhalten werden konnte und sich seinem chemischen Verhalten nach einerseits dem Ineïn, andererseits dem Amygdalin nähert und von dem Strophanthin durch Unlöslichkeit in Äther und Weingeist unterscheidet. Aber auch das Strophantin selbst bietet Verschiedenheiten äufserer und innerer Art, je nach seiner Ab-

stammung; Bardet zeigte, dafs das Strophanthin aus Kombésamen in Nadeln krystallisiert und rascher toxisch wirkt, auch gegen konzentrierte Schwefelsäure sich anders verhält, als das in Blättern krystallisierende des Strophanthus glaber von Gabûn.

Die chemischen Untersuchungen von Strophanthus sind in ihren Ergebnissen noch viel zu dunkel und unsicher, als dafs man dem Vorschlage, statt der Tinctura Strophanthi das reine Strophanthin anzuwenden, beipflichten könnte. Was die Stärke der Tinktur anbelangt, so scheint man sich mehr und mehr dem üblichen Verhältnis von 1 : 10 zuzuneigen unter Benutzung eines verdünnten Weingeistes. Von der Darstellung der Tinktur aus entöltem Samen hat man sich wieder abgewandt.

Diese Verschiedenheit der wirksamen Bestandteile der Strophanthussamen einerseits, sowie andererseits der Umstand, dafs man es in ihnen nicht mit leichter zu bestimmenden Alkaloiden, sondern mit viel schwieriger zu fassenden Glykosiden zu thun hat, stellen einer ja gewifs erstrebens- und wünschenswerten Bestimmung des physiologischen Wirkungswertes von Strophanthussamen und seinen Präparaten auf chemischem Wege grofse Hindernisse entgegen. Alle bis jetzt mit Strophanthustinktur ausgeführten Untersuchungen vermögen nur sehr ungenügende Anhaltspunkte zur Beurteilung der Güte einer Tinktur zu liefern. Die bestmögliche Sicherheit für deren Qualität bietet daher vorläufig noch die Selbstherstellung aus einem der Beschreibung entsprechenden, gesund und unverdächtig aussehenden Strophanthussamen, von welchem in der Regel bei uns nur die graugrüne oder Kombésorte zu erlangen sein wird, und dessen gutes Zerstofsen der Stärke der Tinktur nachweislich zu statten kommt. *(Pharm. Centralh. 28, p. 275.)*

Über Sulfonal ist im 1. Juniheft des Archivs Seite 511 erstmalig berichtet worden; seitdem dieses neue, als Schlafmittel mit unbestrittenem Erfolge angewendete Präparat fabrikmäfsig dargestellt wird, sind bestimmtere Zahlen über den Schmelzpunkt desselben, über die Löslichkeitsverhältnisse etc. erlangt worden, auch wurden weitere Vorschläge zum Nachweis des Sulfonals gemacht.

Den letzteren anlangend empfiehlt E. Ritsert, etwas Sulfonal mit der doppelten Menge frisch bereiteten Natriumamalgams in einem trockenen Mörser zusammenzureiben und dann in einem trockenen Reagiercylinder langsam zu erhitzen, wobei sich der widerliche Geruch des Mercaptans entwickelt. Das bequemste Mittel aber, um das Mercaptan aus dem Sulfonal zu reponieren, ist die Pyrogallussäure. Man schmilzt etwa 0,1 bis 0,2 Sulfonal in einem trocknen Reagierröhrchen und erhitzt, bis aus der wasserhellen, flüssigen Masse Gasbläschen aufsteigen — dies beginnt bei einer Temperatur von ungefähr 280° —; gibt man alsdann ein wenig 0,05 bis 0,1 Pyrogallussäure zu, so färbt sich die vorher wasserhelle, kaum riechende Flüssigkeit braun und stöfst in reichem Mafse die so charakteristischen Mercaptandämpfe aus. Ebenso gut wie Pyrogallussäure eignet sich die Gallussäure. Dieselbe geht bei 210° unter Abspaltung von CO_2 in Pyrogallussäure über und übt als solche den stark reduzierenden Einflufs auf das Sulfonal aus.

Der Schmelzpunkt des Sulfonals ist von L. Scholvien, Chemische Fabrik J. D. Riedel in Berlin, genau festgestellt worden. Zu diesem Zwecke wurde ein und dasselbe Sulfonal achtmal aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisiert (dreimal aus Wasser, dann aus 50 proz. Weingeist, aus absolutem Alkohol, aus Äther, Chloroform und schliefslich aus Benzol) und von jeder Krystallisation der Schmelzpunkt bestimmt. Der Schmelzpunkt aller dieser Krystallisationen lag bei 125,5° und dürfte demnach für ein reines Präparat dieser Schmelzpunkt einzig und allein

mafsgebend sein. Baumann hat früher den Schmelzpunkt zu 130 bis 131° angegeben, neuerlich aber, auf Grund der mit Präparaten aus der Fabrik Bayer & Co. angestellten Bestimmungen, auf 125 bis 126° festgestellt.

Neuere Versuche über die Löslichkeit des Sulfonals ergaben, dafs 1 Teil Sulfonal zur Lösung erfordert: 15 Teile siedendes Wasser und 500 Teile Wasser von 15°, ferner 133 Teile Äther von 15°, 2 Teile siedenden Alkohol, 65 Teile Alkohol von 15° und 110 Teile 50proz. Alkohol von 15°.

Betreffs des Geschmackes des Sulfonals ist die Beobachtung gemacht worden, dafs ein und dasselbe Sulfonal von manchen Personen als geschmacklos, von anderen als schwach bitter schmeckend bezeichnet wird; die Angabe, dafs Sulfonal vollkommen geschmacklos, wird sich demnach wohl nicht ohne weiteres aufrecht erhalten lassen. *(Durch Pharm. Zeit. u. Pharm. Centralh.)*

Zum Nachweise des Ceresins im Wachs soll man sich nach H. Hager eine Lösung in Chloroform durch Übergiefsen des in einem kleinen, 9 cm langen und 1,2 cm weiten Reagiercylinder geschmolzenen verdächtigen Wachses mit Chloroform (0,2 g Wachs und 5 g Chloroform) herstellen. Die Lösung ist bei Gegenwart von Ceresin warm trübe und bildet in der Ruhe auf 16 bis 17° erkaltend eine untere klare und eine etwas milchigtrübe obere, mehrere Centimeter dicke Schicht; reines Bienenwachs dagegen liefert eine völlig klare Lösung. Mit Ausnahme des Japanwachses, „welches ein entfernt ähnliches Verhalten zeigt, denn die trübe deckende Schicht ist nach zwei Stunden und später nicht milchig, sondern sie besteht nur aus etwas trüben Flocken“, ist das beschriebene Verhalten dem Bienenwachs, allen anderen Wachsarten gegenüber, eigentümlich. *(Pharm. Centralh. 29, p. 242.)*

Der Herr Verfasser leitet die Mitteilung, über welche im Vorstehenden referiert ist, mit der Bemerkung ein, dafs bis zur Stunde eine spezielle Prüfungsmethode des Wachses auf Ceresingehalt gefehlt habe und eine entsprechende Methode erst aufzusuchen war. Diese Bemerkung ist, im Hinblick auf die vielen, in den letzten Jahren veröffentlichten, gediegenen und ausführlichen Arbeiten auf dem Gebiete der Wachsuntersuchungen, als unzutreffend zu bezeichnen. Übrigens hat die vom Verfasser angegebene Methode denselben Fehler wie die auf Seite 232 des 3. Bandes der Pharm. Praxis beschriebene Boraxprobe und Sodaprobe, nämlich den, dafs sich die Angaben über die bei der Prüfung mehr oder minder stark auftretenden Trübungen und Ausscheidungen in ganz unbestimmten, in Ungewifsheit und Zweifel lassenden Ausdrücken bewegen — gerade wie beim obenstehend referierten Verfahren, wo es am Schlusse noch heifst: „Diese Proben gelten für gelbes und weifses Wachs und gelbes und weifses Ceresin, nur ist beim Versuch im letzteren Falle bei Abwesenheit des Bienenwachses die etwas milchigtrübe obere Schicht zuweilen weniger scharf abgegrenzt.“

Bei Bestimmung von Chlor in Pflanzenaschen erhält man nach A. Jolles die verhältnismäfsig genauesten Resultate, wenn man Veraschung und Chlorbestimmung wie folgt ausführt: ca. 10 g Substanz werden zunächst bei niederer Temperatur in einer Platinschale verkohlt, die Kohle zerrieben und mit einer alkoholischen Lösung von Natriumcarbonat durchfeuchtet. Man bringt hierauf den Alkohol zum Verbrennen, zerreibt die Kohlenteilchen von neuem mit einem Glaspistill, durchtränkt die Masse abermals mit der alkoholischen Sodalösung u. s. w. Diese Operation wird dreimal wiederholt und alsdann die Masse bei schwacher Rotglut völlig verascht. Durch dieses Verfahren wird das Einäschern

beschleunigt und zugleich eine Verflüchtigung von Chlor verhindert. Von der so erhaltenen Asche extrahiert man 0,5 g mit kaltem salpetersäurehaltigen Wasser (20 ccm Salpetersäure von 1,20 spez. Gewicht zu 1 Liter verdünnt), bringt nach Abscheidung der Kieselsäure das Filtrat in ein 250 ccm Kölbchen und füllt bis zur Marke auf. 25 ccm dieser Lösung werden hierauf genau neutralisiert, mit einer kalt gesättigten Lösung von (chlorfreiem) neutralem chromsauren Kalium versetzt, bis sie deutlich gelb gefärbt ist und mittelst $^1/_{100}$-Normalsilberlösung der Chlorgehalt titrimetrisch bestimmt. *(Pharm. Post.)* *G. H.*

Vom Auslande.

Granules, welche sehr stark wirkende Stoffe, wie Digitalin oder Aconitin enthalten, sollten nach Benoit und Champigny der möglichsten Genauigkeit der Dosierung wegen nie in zu kleinen Mengen, der Vorsicht wegen nicht zu stark, d. h. nicht über 0,0001 g wirksame Substanz enthaltend, und in der besonderen Weise bereitet werden, dafs man das in Wasser oder Chloroform zuerst gelöste Alkaloid und nicht letzteres in Substanz mit dem Milchzucker verreibt, aus welchem man mit den geeigneten Zusätzen dann die Masse herstellt. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 406.)*

Gerstenwein, dessen Herstellung im Grofsen behufs Erzielung eines gesunden und billigen, per Hektoliter nicht über 8 Mk. kostenden Volksgetränkes von Jacquemin empfohlen wird, ist nach ihm etwas von dem Biere Grundverschiedenes und soll erhalten werden, indem man einem mit 0,25 Proz. Weinstein versetzten Malzauszuge reine elliptische Hefe zusetzt, welche man, von eigentlicher Weinhefe ausgehend, durch eine Reihe von Kulturen frei von jeder anderen Hefeform erhalten hat. Bei der vor sich gehenden Gärung bilden sich dann jene höheren Alkohole nicht, welche bei Verwendung von Bierhefe entstehen, und das Produkt besitzt neben ausgesprochen weinigem Geruch auch den erfrischenden Geschmack neuen Weines. Auch die Haltbarkeit dieses Gerstenweines soll wenig zu wünschen übrig lassen. Seine Analyse ergab folgende Zahlen: Alkohol 4,80, reduzierende Zucker 1,00, Dextrin 3,00, Eiweifssubstanzen 1,28, Glycerin 0,20, Bernsteinsäure 0,04, Essigsäure 0,02, Weinstein 0,25, mineralische Stoffe 0,23, Wasser 89,18 im Hundert, während 60 g trockenes Extrakt vom Liter und hieraus 3,00 g Asche erhalten werden, von welch letzterer 0,5 g auf Phosphorsäure kommen. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 414.)*

Ostpyrenäische Weine unzweifelhafter Echtheit sind von Bishop und Ferrer untersucht und dabei Zahlen erhalten worden, welche beweisen, dafs die aus Spanien nach Frankreich importierten Pyrenäenweine bedeutend gestreckt und mit Glykose versetzt werden. Die echten Weine hatten nie mehr als 12,5 Proz. Weingeist und nie weniger als 20 g Extrakt im Liter ergeben, noch stärker als $1,5^0$ rechts gedreht, während die importierten spanischen dort stets eine höhere, hier eine niederere Zahl geliefert und vor allen Dingen das polarisierte Licht erheblich mehr nach rechts gedreht hatten. Die starke Farbe der Pyrenäenweine macht die letzteren Untersuchungen etwas umständlich und zugleich unsicherer, als es sonst wohl sein würde. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 503.)*

Die Prüfungsmethode für Butter, welche Bockairy angibt, um sich der Abwesenheit fremder Fette zu vergewissern, beruht auf der Thatsache, dafs eine Lösung von Butterfett in dem doppelten Volumen Benzol

bei 180° einen stärkeren Zusatz von 96proz. Weingeist erträgt, bevor Trübung eintritt, und beim nachfolgenden Stehenbleiben eine geringere Schicht von flüssiger Ausscheidung sich am Boden des Gefäfses ansammeln läfst, als jede andere Fettart. Geht man von einer Lösung von 10 ccm filtrierten Fettes in 20 ccm Benzol aus, so verbrauchen die einzelnen Lösungen bis zum Beginn einer deutlichen Trübung die beigesetzte Anzahl von Kubikcentimetern jenes Weingeistes: Hammelfett 20, Rinderfett 20, Kalbsfett 25, Schweinefett 20, Olivenöl 20, Oleomargarin 20, Rohmargarin 30, Butter 35—40. Die sich beim Stehen ausscheidende Schicht beträgt bei der Butter 8—10, bei den übrigen genannten Fetten 18—22 ccm. Bei Rohmargarin, Hammel- und Rinderfett besteht dieselbe überhaupt nicht aus flüssiger Substanz, sondern aus flockiger Ausscheidung. In allen Fällen, wo dieses Verfahren eine Butter verdächtig erscheinen liefs, wurde dieses Ergebnis durch die genaue regelrechte Analyse bestätigt. *(Soc. chim. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII., p. 433.)*

Über die Kussobestandteile hat Liotard einige Untersuchungen gemacht. Er betrachtet das Kussin als eine Verbindung, welche gleich dem Santonin sich als Säure verhält, mit Alkalien und Bleioxyd Verbindungen eingeht und aus diesen durch Säuren wieder abgeschieden wird. Das Kussin oder Koussin besitzt saure Reaktion und bildet gestreifte, schwere rhombische Säulen. Zur Darstellung wird eine Methode empfohlen, welche derjenigen unserer Kompendien, Erschöpfen des mit Kalk gemischten Pulvers durch Lösungsmittel und Fällen mit Essigsäure, entspricht bis dahin, wo dann sogen. amorphes oder besser Rohkussin erhalten wird, bei dessen Behandlung mit Natriumbicarbonat ein in Chloroform unlösliches und daher hierdurch von Tannin und Harz leicht zu befreiendes Natriumkussinat entsteht. Aus seiner wässerigen Lösung fällt Essigsäure das reine Kussin, welches man mit Wasser wäscht und durch freiwilliges Verdunsten seiner weingeistigen Lösung in Krystallen erhält. Das Kussotannin wird durch Eisensalze grün, durch Bleiacetat gelb gefällt und färbt Ammoniak grün. Das Kussoharz ist bräunlich, riecht narkotisch und schmeckt leicht bitter. In Benzin ist es unlöslich, mit den Alkalien geht es Verbindungen ein. Es ist zu beinahe 10 Proz. in den Kussoblüten enthalten. Daneben findet sich in den letzteren noch ziemlich reichlich ätherisches Öl, welches die Ursache des Kussogeruches ist, aber keinerlei wurmtreibende Wirkung besitzt. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII., p. 507.)*

Ein künstlicher Gewebstoff, der Seide gleichend, ist von Chardonnet in folgender Weise gewonnen worden. Zu einer Auflösung von 3 g Nitrocellulose in 125 ccm eines Gemisches gleicher Teile Weingeist und Äther bringt man 2,5 ccm einer 10proz. Lösung von Eisenchlorür oder Zinnchlorür und dann 1,5 ccm weingeistiger Tanninlösung, worauf man die Flüssigkeit unter möglichster Vermeidung von Verdunstung filtriert und sie nun in einem sehr dünnen Strahle in eine 0,5proz. Salpetersäure fliefsen läfst. Hier bildet sie sofort einen festen Faden, welcher rasch dem Wasser entnommen und bei gewöhnlicher Temperatur in starkem Luftstrome getrocknet werden mufs. Dieser Faden erscheint grau oder schwarz, er läfst sich aber dadurch in allen gewünschten Farben erhalten, dafs man der Lösung der Nitrocellulose in Ätherweingeist beliebige Farbstoffe zusetzt. Der Durchmesser des bald cylindrischen, bald abgeplatteten Fadens beträgt 12 bis 20 Mikromillimeter. Der letztere ist durchscheinend, seidenglängend und besitzt eine Tragfähigkeit von 20 bis 25 kg für jeden Quadratmillimeter Durchmesser. Er läfst sich spinnen, flechten und weben, ist widerstandsfähig gegen kaltes und heifses Wasser, mittelstarke Säuren und Alkalien, Alkohol und Äther, löst sich aber in

Ätherweingeist und Essigsäure, kann also keinen Anspruch darauf machen, es in der technischen Verwendbarkeit der Seide oder Pflanzenfaser gleichzuthun. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 435.)*

Dr. G. V.

Antifebrin als Hypnoticum empfiehlt Dr. J. Kell; derselbe berichtet über einen Fall von akutem Alkoholismus und Delirium mit 39,5 Temperatur und 140 Puls, bei dem Antifebrin in Dosen von 0,6 g verabreicht wurden. Nach Verabreichung der zweiten Dosis verfiel der Patient in einen anfangs noch durch unfreiwillige Muskelzusammenziehungen unterbrochenen Schlaf, eine dritte Dosis brachte diese Erscheinungen zum Verschwinden, die Temperatur sank auf 37,5, der Puls auf 112, der Schlaf wurde tief, und als der Patient nach etwa fünf Stunden erwachte, wurde sofort noch eine Dosis von 0,5 Antifebrin verabreicht, wodurch der Schlaf noch um 4 Stunden verlängert wurde. Der Gebrauch von Antifebrin wurde bis zur Genesung, die rasch und befriedigend erfolgte, fortgesetzt. *(The Therap. Gazette III. Ser., Vol. IV, p. 254.)*

Coniumsalbe empfiehlt Dr. Whitla (Practitioner April p. 250) als lokales Anaestheticum bei schmerzhaften Affekten des Afters und Mastdarmes, besonders wenn dieselben von Hämorrhoiden oder Spaltungen des Afters herrühren. Da das in England offizinelle Coniumextrakt sich hierbei nicht besonders wirksam zeigte, läfst Dr. Whitla eine Salbe aus dem Safte des Schierlings bereiten. 60 g Saft werden bei einer 65° C. nicht übersteigender Temperatur auf 6—8 g eingedampft, der syrupdicke Rückstand wird mit so viel Lanolin vermischt, dafs 30 g Salbe erhalten werden. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 931, p. 906.)*

Eine neue Suppositorienform empfiehlt Sam. G. Dixon, Philadelphia, bei der die Basis des Zäpfchens nicht wie bisher flach ist, sondern ebenfalls in eine Spitze ausläuft, so dafs das Suppositorium einen Doppelkegel bildet, dessen oberer Kegel jedoch nur halb so lang ist als der untere. Eingeführt wird der kürzere Kegel, der Schliefsmuskel des Mastdarmes drückt dann auf den längeren unteren Kegel, wodurch das Stuhlzäpfchen rasch vorwärts getrieben wird. *(The Therap. Gazette III. Ser., Vol. IV, p. 241.)*

Als Reagens auf einige Alkaloide empfiehlt J. F. Burnett Rohrzucker und Schwefelsäure. Eine geringe Menge des zu prüfenden Alkaloids wird mit ebensoviel Rohrzuckerpulver gemischt, auf eine weifse Platte gebracht und mit Hilfe eines Glasstabes ein oder zwei Tropfen starke Schwefelsäure auf das Gemisch gebracht. Morphin wird hierbei hell fleischfarben, Codeïn dunkler fleischfarben; Veratrin wird dunkelrot, nach einigen Augenblicken dann grün und geht schliefslich in dunkelblau über. Aconitin zeigte hierbei ein eigentümliches Verhalten, während ausländische Aconitine orange gefärbt wurden, brachten krystallisierte englische Aconitine keine charakteristische Färbung hervor. Negative Resultate lieferten: Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin, Coffeïn, Berberin, Physostigmin, Strychnin, Cocaïn, Pilocarpin, Atropin, Apomorphin, Cupreïn und Brucin. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 928, p. 854.)*

Für die Reindarstellung von Aethylnitrit haben Prof. Dunstan und T. S. Dymond ein Verfahren gefunden, nach welchem dasselbe ohne Anwendung von Wärme rein und in fast theoretischer Ausbeute gewonnen werden kann. Bekanntlich entsteht das Aethylnitrit $C_2H_5NO_2$ durch Einwirkung von Natriumnitrit und Schwefelsäure auf Aethylalkohol nach den Gleichungen:

$$1.\quad 2NaNO_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_2$$

$$2.\quad C_2H_5OH + HNO_2 = C_2H_5NO_2 + H_2O.$$

Nach Prof. Dunstan und Dymond wird nun in folgender Weise verfahren: 34,5 g Natriumnitrit werden in Wasser gelöst; diese Lösung auf 120 ccm mit Wasser verdünnt und mit Hilfe von Schnee und Salz unter 0° C. abgekühlt. Ferner werden 13,5 ccm reine Schwefelsäure eingetragen in eine Mischung von 32 ccm rektifiziertem Spiritus und ebensoviel Wasser. Auch dieses Gemisch wird auf 120 ccm verdünnt und unter 0° C. abgekühlt. Zu der Natriumnitritlösung, die sich in einem engen, von einer Kältemischung umgebenen Gefäfs befindet, wird nun die saure Mischung unter beständigem Einrühren mit Hilfe eines Trichters, der bis zum Boden des Gefäfses reicht, nach und nach zugesetzt. Nach wenigen Minuten hat sich dann eine gelbe Schicht von Aethylnitrit über einer durch ausgeschiedene Krystalle halberstarrten Natriumsulfatlösung scharf abgeschieden. Dasselbe enthält noch Spuren von Alkohol und Wasser, ersterer wird durch Schütteln mit kaltem Wasser und hierauf letzteres vermittelst frisch geglühten, entwässerten Kaliumcarbonats entfernt. Nach der Theorie hätte die Ausbeute 37,5 g betragen sollen, erhalten wurden 30 bis 35 g. Bei der leichten Zersetzlichkeit des Aetylnitrits wird empfohlen, dasselbe in Berührung mit entwässertem Kaliumcarbonat aufzubewahren, es soll sich dann lange Zeit ohne merkbare Veränderung aufbewahren lassen. Zu medizinischem Gebrauch eignet sich am besten eine 2proz. Auflösung von Aethylnitrit in absolutem Alkohol, deren Haltbarkeit durch Zusatz von 5 Proz. Glycerin noch erhöht werden kann. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 929, p. 861.)*

Den Oxydationsprozefs der Oxalsäure durch Kaliumdichromat hat Emil A. Werner genauer verfolgt und ist hierbei zu Resultaten gelangt, die mit den von Mr. Bothalmey (ref. Archiv März[2] 88, p. 277) gemachten Angaben nicht ganz übereinstimmen. Nach Werner's Angaben bildet sich das rote Kaliumdichromoxalat $K_2H_2Cr_2(C_2O_4)_4(OH)_2$ ohne Ausnahme immer, wenn wasserhaltige Oxalsäure und Kaliumdichromat bei einer 200° C. nicht überschreitenden Temperatur aufeinander einwirken, niemals wird als Zwischenprodukt hierbei neutrales Kaliumchromat gebildet. Wirken beide Körper in festem Zustande aufeinander ein, so beginnt der Oxydationsprozefs bei einer zwischen 30 und 60° C. liegenden Temperatur. Bei Anwendung von entwässerter Oxalsäure wird wasserfreies Chromoxalat $K_2Cr_2(C_2O_4)_4$ gebildet. Zur Reduktion von 1 Molekül Kaliumdichromat sind mindestens 7 Moleküle Oxalsäure erforderlich, ist überschüssiges Kalumdichromat anwesend, so bleibt dieses unverändert, falls die Temperatur 200° C. nicht übersteigt; bei höherer Temperatur findet jedoch eine Einwirkung statt zwischen dem zuerst gebildeten Chromoxalat und dem überschüssigen Kaliumdichromat. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 931, p. 914.)*

Das Vorkommen des Inulinferments, eines Körpers, der Inulin in Zucker umwandelt (analog der Umwandlung von Stärke in Zucker durch Diastase), ist von Prof. J. R. Green (Annals of Botanny p. 223—226) bestätigt worden. Derselbe hat dieses Ferment in den Artischokenknollen nachgewiesen, in denen es sich immer dann entwickelt, wenn die Reservenährstoffe der Knollen in Folge des Wachstumes der Pflanze aufgezehrt werden. Mit Glycerin erhielt Prof. Green eine Lösung des Ferments, frei von Inulin, welches in Glycerin unlöslich ist. Es ist nicht im Stande, Stärke in Zucker zu verwandeln; bei seiner Einwirkung auf Inulin entsteht nicht allein Zucker, sondern noch ein Zwischenprodukt, welches sich von Inulin durch Form und Löslichkeit unterscheidet. Man erhält dieses Zwischenprodukt, welches eine gewisse Ähnlichkeit mit Dextrin haben soll, nachdem man das noch unveränderliche Inulin mit 62proz. Alkohol erst ausgefällt und abfiltriert hat, durch Zusatz von 82proz.

Alkohol als krystallinischen Niederschlag, der sich von Dextrin dadurch unterscheidet, dafs er mit Jod keine Reaktion gibt.

Das Inulinferment ist nur aktiv in neutralen oder sehr schwach sauren Flüssigkeiten, durch längere Einwirkung von Säuren oder Alkalien wird es zerstört. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 931, p. 904.)* *J. Sch.*

C. Bücherschau.

Lehrbuch der tierärztlichen Arzneimittellehre von Dr. med. Eugen Fröhner, Professor an der tierärztl. Hochschule zu Berlin. I. Hälfte (Bog. 1 bis 15), 240 Seiten Gr.-Oktav. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke, 1888.

Die vorliegende erste Hälfte des Lehrbuchs enthält weder ein Vorwort noch ein Inhaltsverzeichnis oder Register, auch ist ihr kein Prospekt beigegeben, so dafs es vorläufig unmöglich ist, einen richtigen Überblick über das Werk zu gewinnen. Das Buch beginnt mit Fiebermitteln, dann folgen Herzmittel, narkotische Mittel, Nervenmittel u. s. w.; die Beschreibung der einzelnen Mittel beginnt bei Drogen aus dem Pflanzenreiche mit „Pharmakognosie“, wobei auch wie bei Chinarinde und Opium die Wertprüfung nicht vergessen wird, bei Chemikalien mit „Pharmaceutische Chemie“, dann werden Wirkung und Anwendung erläutert und schliefslich Rezeptformeln gegeben, selbstverständlich immer nur unter Bezugnahme auf die Tierheilkunde. Das Werk führt alle neuen und neuesten Mittel auf, Phenacetin, Acetanilid, Antipyrin, Thallin, Salol, Antithermin, Naphtalol etc. etc., und widmet auch solchen Mitteln, die eine grofse Rolle zu spielen berufen schienen und dennoch jetzt fast ganz vergessen sind, wie Kaïrin und Chinolin, einige Worte. Creolin, welches sich bekanntlich von Anfang an der Fürsprache des Professors zu erfreuen hatte, erfährt eine ausführliche und sehr übersichtliche Behandlung.

Apothekern, in deren Offizinen die Tierarzneimittel noch viel begehrte Artikel sind, dürfte sich das vorstehend angezeigte Buch sehr nützlich erweisen.

Dresden. *G. Hofmann.*

Arbeiten des Pharmakologischen Instituts in Dorpat. Herausgegeben von Prof. R. Kobert, Kaiserlich russischem Staatsrath. I. Abtl. Stuttgart. Verlag von Ferdinand Enke, 1888.

Der Herausgeber des vorliegenden Werkes ist als Pharmakolog auch in den Kreisen der Pharmacie schon lange rühmlich bekannt; er wirkt jetzt als Direktor des Pharmakologischen Instituts zu Dorpat und hat es im Interesse seines Instituts für zweckmäfsig erachtet, einige der Arbeiten desselben, welche als Dissertaionen naturgemäfs ziemlich unbekannt bleiben, in ein Buch zusammenzufassen. Sie sind von den Verfassern selbst, wie auch vom Herausgeber einer nochmaligen Revision unterworfen worden und brauchen den Vergleich mit den Arbeiten anderer, vielfach viel günstiger situirten pharmakologischen Instituten sicher nicht zu scheuen. Das vorliegende Heft, 142 Seiten Gr.-Oktav, bringt drei gröfsere Arbeiten: 1. Über Sapotoxin von D. Pachorukow; 2. Über Senigin von J. Atlafs, und 3. Über Cyclamin von N. Tufanow.

Dresden. *G. Hofmann.*

Leitfaden in das Studium der chemischen Reaktionen und zur qualitativen Analyse. Von Dr. Edmund Drechsel, a. o. Professor der Medizin und Vorstand der chemischen Abteilung des Physiologischen Instituts der Universität Leipzig. Zweite umgearbeitete und stark vermehrte Auflage, mit einer Spektraltafel. Leipzig, Johann Ambrosius Barth, 1888.

Verfasser erläutert zunächst die Begriffe Atom, Molekül, Reaktion, Valenz, Oxydation und Reduktion, bespricht sodann recht instruktiv die Auflösung der Metalle und Metalloxyde in Salpetersäure, Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure, Königswasser und konzentrierter Schwefelsäure, sowie die Wirkungsweise der Reagentien.

Gewissermafsen den zweiten Abschnitt des Werkes bildet die Betrachtung der charakteristischen und besonderen Reaktionen der wichtigsten Basen und Säuren, wobei alle Reaktionen ihre Erklärung durch Formel finden. Ein systematischer Gang der qualitativen Analyse, welcher durchaus zuverlässig und brauchbar erscheint, beendet das Buch, welches, trotzdem an derartigen Leitfäden kein Mangel ist, seinem Werte entsprechend einen Anhängerkreis sich schaffen wird.

Geseke. *Dr. Carl Jehn.*

Tabellen zur qualitativen Analyse. Im Anschlusse an das Handbuch der analytischen Chemie, I. Teil, qualitative Analyse von Dr. Alexander Classen, Professor der Chemie an der Königlichen Technischen Hochschule zu Aachen und Vorstand des Anorganischen Laboratoriums. Zweite verbesserte Auflage.

Kurze, 7 Tafeln umfassende Tabellen, welche sich ausschliefslich auf den Gang der Analyse zur Auffindung von Metallen mit Säuren beschränken. Eine Form, wie sie ja wohl an jedem Laboratorium im sogenannten „qualitativen Saale“ üblich ist und hier in vorzüglicher Ausführung und Ausstattung geboten wird.

Geseke. *Dr. Carl Jehn.*

Kurze Anleitung zur Mafsanalyse. Mit spezieller Berücksichtigung der Vorschriften der Pharmakopöe bearbeitet von Dr. Ludwig Medicus, aufserordentlichem Professor an der Universität Würzburg. Dritte und vierte Auflage. Tübingen, 1888, Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung. Preis 2,40 Mk.

Medicus' Anleitung zur Mafsanalyse habe ich bereits früher (Archiv 21, 395) eingehend besprochen; es sei deshalb hier nur festgestellt, dafs die dem Werkchen in Aussicht gestellte freundliche Aufnahme ihm im vollsten Mafse zu Teil geworden ist, wie die schnell folgende zweite und jetzt die dritte und vierte Auflage beweisen.

Geseke. *Dr. Carl Jehn.*

Im Verlage von Wilh. Knapp, Halle a. d. S., sind nachstehende photographische Werke erschienen:

1. **Photographische Rundschau**, redigiert von Ch. Scholk-Wien, II. Jahrgang, Heft 3. Jährlich 12 Hefte mit Textabbildungen und je einer Kunstbeilage, à Heft 1 Mark.

In dem vorliegenden Hefte berichten: Srna und Scolik über die Reduktionsfähigkeit der gebräuchlichsten Entwickler, Dr. Jul. Hofmann-Wien über Magnesiumblitz-Aufnahme mit der Detektivcamera, Carl Hoffmann über photographische Vervielfältigungsverfahren. Weiter

folgen Protokolle von Versammlungen verschiedener photographischer Vereine, ein Auszug aus Prof. Eder's Jahrbuch für Photographie, das Pinakoskop und seine Verwendung betreffend, Personal- und Litteraturberichte, Fragen und Antworten und im Anschlufs Anzeigen photographischer Artikel. Als Kunstbeilage enthält das Heft den Altaussee'r See mit Dachstein, orthochromatische Aufnahme von C. Srna-Wien.

2. **Die Photographie für Liebhaber.** Darstellung der einfachen photographischen Verfahren für Liebhaber von Erich Zschelzschingk, mit 45 in den Text gedruckten Abbildungen.

Nachdem sich Verfasser in der Einleitung über die fortschreitende Entwickelung auf diesem Gebiete ausgesprochen, beschreibt er im I. Teil den photographischen Apparat in seiner gewöhnlichen Gestalt und seine Einrichtung. Hieran schliefst sich im II. Teil eine ausführliche Behandlung der einzelnen Arbeiten mit demselben — Aufstellung — Einstellung der Bilder — Beleuchtung — Behandlung des Negativs (S. 17—27) und des Positivs (S. 27—37) etc. unter Erklärung der bei den einzelnen Manipulationen auftretenden Mifsgriffe und Anweisung zur Vermeidung derselben. Zahlreiche beigefügte Bilder erläutern den Text. S. 50—56 wird das sogenannte Bromsilberverfahren näher erörtert. Der III. Abschnitt behandelt die Augenblicksaufnahme, die hierzu erforderlichen Apparate und das Arbeiten mit denselben. Im III. Teil wird die praktische Verwendung von Photogrammen zu verschiedenen Zwecken, das Übertragen derselben auf Körper mit rauher — Holz, Leder etc. —, wie auf glatter — Porzellan, Glas etc. — Oberfläche, das Ausmalen derselben in Aquarell und Öl besprochen. Der IV. Teil beschäftigt sich mit dem Lichtpausverfahren und der Art und Weise der Behandlung der hier zur Verwendung kommenden verschiedenen lichtscheuen Papiere. Im Anhang bringt Verfasser Rezepte für die bei der Photographie in Anwendung kommenden Bäder. Zahlreiche Bilder erläutern den Text, ein ausführliches Sachregister bildet den Schlufs und erleichtert das Aufsuchen bestimmter Einzelnheiten.

3. **Das Licht im Dienste wissenschaftlicher Forschung.** Handbuch der Anwendung des Lichtes, der Photographie und der optischen Projektionskunst in der Natur- und Heilkunde etc. 6. Heft, spezieller Teil VIII, die photographische Technik für wissenschaftliche Zwecke von Dr. S. Th. Stein (Frankfurt a. M.). 2. Aufl. 1888.

In sieben getrennten Abschnitten werden zunächst die früheren zum Teil noch gebräuchlichen Methoden, unter 2. die modernen Aufnahmeapparate: a) Camera, b) Kassetten, c) Momentverschlüsse und d) Momentapparate etc. besprochen, in sauberen Bildern vorgeführt und deren Handhabung eingehend geschildert. Hierauf folgen die einzelnen praktischen Arbeiten, die nach allen Seiten, gleichfalls unter Beifügung von Abbildungen, eingehend erörtert und behufs Ausführung derselben belehrende Anweisung gegeben. Diese betreffen das Bromsilber-Gelatine-Verfahren, den Positivprozefs, die Vervielfältigungsmethoden durch photographischen Pressendruck, die Photoxylographie und Skulptur und die farbigen Photographien. Mit einem vollständigen Sach- und Namensregister für die erschienenen Bände schliefst der sechste ab. Als Anhang ist ein Momentbild von Segelschiffen angefügt. Ein näheres Eingehen auf den höchst interessanten Inhalt verbietet der für derartige Besprechungen zugemessene Raum. Allen, die sich in Folge ihres Berufs oder aus Neigung mit photographischen Arbeiten beschäftigen, können vorliegende Werke empfohlen werden.

Jena. *Bertram.*

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

1888. Juli. 2

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XV. Jahrgang, Bd. 226, Hft. 14. (3. Reihe, Bd. 26, Hft. 14.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin.

Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

Inhalt:

A. Originalmitteilungen.

	Seite
Ernst Schmidt, Über die Überführung von Hyoscyamin in Atropin	617
Ernst Schmidt, Über Papaveraceen-Alkaloide	622
Alfred Henschke, Über das Chelidonin	624
Arbeiten der Pharmakopöe-Kommission des Deutschen Apotheker-Vereins	645

B. Monatsbericht.

	Seite
A. Herzfeld, Über die Produkte der Einwirkung von rotem Quecksilberoxyd und Barytwasser auf Glukose	652
A. Geuther, Einiges über Salpetrigsäureanhydrid, Salpetersalpetrigsäureanhydrid und Nitrosylchlorid	652
A. Geuther, Einwirkung von Silbernitrit auf Jodbenzol	652
R. Gartenmeister, Liebreich's „toter Raum“ bei chemischen Reaktionen	653
C. Wurster, Aktiver Sauerstoff in lebendem Gewebe	654
M. Dennstedt und Zimmermann, Über die Einwirkung von Methyl- und Äthylamin auf Salicylaldehyd	654
Pasteur, Lippmann und Tollens, Gärung der Galaktose	654
Wilh. Lang, Die Einwirkung des Pyridins auf Metallsalze	654
A. M. Corney und C. Loring Jackson, Über Zinkoxydnatron	655
M. Gläser und W. Kalmann, Über Roncegnowasser	655
W. Feit u. K. Kubierschky, Thioderivate der Antimonsäure	655
W. Will, Über Atropin und Hyoscyamin	655
Willgerodt, Acetonchloroform	656
E. v. Cochenhausen, Einen Beitrag zur Härtebestimmung des Wassers	656
R. Benedikt und E. Ehrlich, Zur Kenntnis des Schellacks	657
K. Hazura, Trocknende Ölsäuren	658
Leop. Schneider, Eine neue Bestimmungsmethode des Mangans	658

Ausgegeben den 31. Juli.

Seite

L. van Itallie, Über ein Fett aus dem Samen von Calophyllum Inophyllum 658
M. E. Buchanan, Ammoniakgewinnung aus atmosphär. Stickstoff 659
M. E. Buchanan, Saccharinnachweis in Wein 659
A. Mander, Einige ostindische Ersatzmittel für Gummi arabicum 659
David Hooper, Die Blätter von Adhatoda vasica, Nees., 660
Mr. J. H. Hart, Hieronyma alchornoides 660
Villiers, Eine neue Oxysäure des Schwefels 660
Wachsmuth, Der Stickstoffgehalt von Mineralwässern . 661
Hugounenq und Morel, Ein neues Doppelcarbonat von Kalium und Natrium 661
Gille, Zinksulfat mit freier Schwefelsäure 661
Jacquemaire, Eine neue Bereitungsweise der Quecksilbersalbe 662
Vicario, Carbolsäurelösungen bei niederer Temperatur . . . 662
Sestini, Der Einflufs des Kupfers auf den tierischen Organismus 662
Berthelot, Die Bedingungen der Stickstoffaufnahme durch die Ackererde aus der Luft . 663

C. Bücherschau.

Seite

Köhler's Medizinalpflanzen, herausgegeben von G. Papst, unter Mitwirkung von Dr. Fr. Elsner 663
Gaea, Natur und Leben 664
Naturwissenschaftliche Wochenschrift. Redaktion: Dr. H. Potonié 664

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3300 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv“ entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Püllnaer Bitterwasser

in Krügen und Glasflaschen. [15]

Anton Ulbrich, Püllna, Böhmen.

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämtlicher Gefäfse u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäfse. [25]

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franko.

ARCHIV DER PHARMACIE.

26. Band, 14. Heft.

A. Originalmitteilungen.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

(Eingegangen am 30. Juni.)

17. Über die Überführung von Hyoscyamin in Atropin.

Von Ernst Schmidt.

Die schönen Untersuchungen von A. Ladenburg[1]) haben den Beweis geliefert, dafs die beiden isomeren Basen Atropin und Hyoscyamin unter Einwirkung von Barythydrat und von Salzsäure nicht nur dieselben Spaltungsprodukte: Tropin und Atropasäure, bezüglich Tropasäure, liefern:

$$C_{17}H_{23}NO_3 = \underset{\text{Tropin}}{C_9H_{15}NO} + \underset{\text{Atropasäure,}}{C_9H_8O_2}$$

$$C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = \underset{\text{Tropin}}{C_9H_{15}NO} + \underset{\text{Tropasäure,}}{C_9H_{10}O_3}$$

sondern dafs auch das Atropin aus letzteren Spaltungsprodukten, gleichgültig ob dieselben aus Atropin oder aus Hyoscyamin resultierten, durch längeres Erhitzen mit verdünnter Salzsäure regeneriert werden kann:

$$\underset{\text{Tropin}}{C_9H_{15}NO} + \underset{\text{Tropasäure}}{C_9H_{10}O_3} = H_2O + \underset{\text{Atropin.}}{C_{17}H_{23}NO}$$

Diese Thatsache, welche lehrt, dafs das Atropin die stabilere Form dieser beiden isomeren Basen ist, legte, im Verein mit einigen Beobachtungen, die ich bei der Untersuchung der Solanaceenalkaloide zu machen Gelegenheit hatte, die Vermutung nahe, dafs das Hyoscyamin sich auch direkt in Atropin müsse verwandeln lassen. Diese Umwandlung

[1]) Annal. d. Chem. p. 206.

ist mir vor Jahresfrist, wie ich bereits auf der Naturforscherversammlung zu Wiesbaden in der Sektion Pharmacie mitteilte[1]), in ziemlich glatter Weise dadurch gelungen, dafs ich Hyoscyamin längere Zeit über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzte.

Das zu diesen Versuchen verwendete Hyoscyamin wurde, um es vollständig frei von Atropin zu erhalten, zunächst in das leicht zu reinigende, gut krystallisierende Golddoppelsalz (Schmelzpunkt 159 bis 160 ° C.) übergeführt und dann aus letzterem durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff, Fällen des erzielten Hydrochlorats mit Kaliumcarbonat, sowie schliefsliches Umkrystallisieren der auf diese Weise erhaltenen freien Base aus verdünntem Alkohol, Hyoscyamin in chemischer Reinheit dargestellt. Letzeres bildete farblose, nadelförmige Krystalle, welche scharf bei 108 ° C. schmolzen und mit Goldchlorid ohne weiteres wieder reines Hyoscyamingoldchlorid lieferten. Von diesem chemisch reinen, atropinfreien Hyoscyamin habe ich zunächst 1 g in einem engen, in eine Kapillare ausgezogenen Röhrchen sechs Stunden lang auf 115 bis 120 ° C. im Schwefelsäurebade erhitzt. Es resultierte hierdurch eine nur wenig gelblich gefärbte, auch nach dem Erkalten nicht krystallinisch erstarrende Masse, deren salzsaure Auflösung auf Zusatz von Goldchlorid nicht mehr das überaus charakteristische Doppelsalz des Hyoscyamins, sondern eine in heifsem Wasser zu einem öligen, intensiv gelbrot gefärbten Liquidum schmelzende Doppelverbindung lieferte. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser konnte aus letzterer Verbindung ohne besondere Schwierigkeit reines Atropingoldchlorid in charakteristischen, warzenförmigen, nicht glänzenden, gelben Aggregaten vom Schmelzpunkt 137 ° C. isoliert werden. Eine Abscheidung glänzender Blättchen von Hyoscyamingoldchlorid war nicht mehr zu beobachten, es mufste somit unter obigen Bedingungen eine Umwandlung des angewendeten Hyoscyamins in Atropin stattgefunden haben.

Da bei diesem Verfahren der Überführung des Hyoscyamins in Atropin geringe Mengen nicht näher untersuchter Nebenprodukte gebildet wurden, so habe ich zur Gewinnung gröfserer Mengen von Atropin das Erhitzen des Hyoscyamins zum Teil in einer Wasserstoffatmosphäre, zum Teil auch im luftverdünnten Raume vorgenommen. Das Resultat der letzteren Versuche, bei denen je 2 g Hyoscyamin erhitzt wurden, war im wesentlichen das gleiche wie das der früheren,

---

[1]) Pharm. Zeit. 1887, p. 542.

nur gelang es noch leichter, aus dem Umwandlungsprodukte reines Atropingoldchlorid darzustellen, als dies bei den ersten Versuchen der Fall war. Die Umwandlung des Hyoscyamins in Atropin erfolgt nach den beschriebenen Methoden in ziemlich glatter Weise, wenigstens liefsen die Ausbeuten an reinem Atropingoldchlorid kaum etwas zu wünschen übrig.

Das auf diese Weise durch Umwandlung von Hyoscyamin gewonnene Atropingoldchlorid entsprach in allen seinen Eigenschaften dem Atropingoldchlorid anderer Provenienz. Dasselbe bildete, wie bereits erwähnt, glanzlose, gelbe, warzenförmige Aggregate, welche in heifsem Wasser zunächst zu einem öligen Liquidum schmolzen, um sich dann allmählich zu lösen. Der Schmelzpunkt wurde bei 137 ° C. ermittelt. Die Analysen lieferten folgende Daten:

I. 0,210 g Substanz ergaben 0,0657 g Au.

II. 0,2265 g Substanz ergaben 0,2682 g CO_2, 0,080 g H_2O und 0,0705 g Au.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{17}H_{23}NO_3HCl + AuCl_3$		I.	II.
C	32,48	—	32,29
H	2,82	—	3,92
Au	31,23	31,28	31,13

Die aus diesem Goldsalze durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff etc dargestellte freie Base resultierte nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in durchsichtigen, spiefsigen, bei 115 bis 115,5 ° C. schmelzenden Krystallen, welche in ihrer Form genau mit der desjenigen Atropins übereinstimmten, welche Herr Dr. O. Lüdecke[1]) vor acht Jahren auf meine Bitte die Güte hatte, krystallographisch zu bestimmen.

Durch diese Versuche ist somit der Beweis geliefert, dafs Hyoscyamin durch sechsstündiges Erhitzen auf 115 bis 120 ° C. ziemlich glatt in Atropin verwandelt wird.

Nachschrift.

Die vorstehende Notiz lag bereits für diese Zeitschrift bereit, als sowohl Herr W. Will[2]), als auch die Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering)[3]) berichteten, dafs es ihnen gelungen sei,

[1]) Annal. d. Chem. p. 208.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 21, p. 1717.
[3]) Pharm. Zeit. v. 6. Juni 1888.

Hyoscyamin in Atropin zu verwandeln, und zwar einesteils durch fünfstündiges Erhitzen dieser Base auf 109 bis 110° C. im luftverdünnten Raume, anderenteils durch Zusatz eines Tropfens alkoholischer Natronlauge zu einer Lösung des Hyoscyamins in Alkohol. Da in beiden Publikationen meiner, den gleichen Gegenstand betreffenden Versuche in keinerlei Weise gedacht war, so erlaubte ich mir zur Wahrung der Priorität in bescheidener Weise auf dieselben, bezüglich auf die hierüber vorliegenden Notizen hinzuweisen[1]). Hierdurch hat sich die Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) zu einer Erwiderung veranlafst gefühlt[2]), in welcher sie zwar ihr Bedauern ausdrückt, von meinen Mitteilungen in der pharmaceutischen Sektion der Naturforscherversammlung 1887 keine Kenntnis gehabt zu haben, es sich aber doch nicht versagen kann, meine Beobachtungen in einer höchst sonderbaren Weise zu interpretieren. Die vormals Schering'sche Fabrik berichtet über eine von mir ausgesprochene Vermutung, dafs Atropin aus Hyoscyamin erhalten werden könne, und fügt zur Bestätigung dessen hinzu, dafs ich seiner Zeit nur ein wie Atropingoldsalz schmelzendes Präparat und nicht ein reines Atropin in Händen gehabt habe. Es ist mir nicht erfindlich, was die Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) berechtigt, meine Versuche und die darüber vorliegenden Notizen in einer so willkürlichen, durch nichts motivierten Weise zu interpretieren. Ebenso wenig vermag ich die Fassung des Schlufspassus der Erwiderung der Chemischen Fabrik (vorm. E. Schering):

> „dafs die Beobachtungen Schmidt's geeignet waren, die Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin sehr wahrscheinlich zu machen, erkennen wir nachträglich infolge Einsicht des erwähnten Referats gerne an. Dafs diese in der That eintritt, haben erst unsere Beobachtungen dargethan und bewiesen“ —

mit den vorliegenden Thatsachen in Einklang zu bringen. Die Chemische Fabrik (vorm. E. Schering) gestattet daher wohl, dafs ich mich gegen eine derartige Interpretation meiner Beobachtungen entschieden verwahre und die Sachlage dadurch richtig stelle, dafs ich auf Grund der im Vorstehenden beschriebenen, vor Jahresfrist ausgeführten und im September 1887 mitgeteilten Versuche[3]) erkläre, dafs:

---

[1]) Pharm. Zeit. v. 9. Juni 1888 und Ber. d. D. chem. Ges. 21, p. 1829.

[2]) Pharm. Zeit. v. 23. Juni 1888.

[3]) Die freie Base habe ich zur Abrundung der früheren Beobachtungen erst in den Weihnachtsferien aus dem Golddoppelsalze abgeschieden.

1. es sich bei meinem Vortrage auf der Naturforscherversammlung zu Wiesbaden nicht um den Ausspruch einer Vermutung, sondern um die Mitteilung einer durch exakte Versuche festgestellten Thatsache handelte;
2. ich s. Z. nicht nur ein wie Atropingoldsalz schmelzendes Präparat in Händen hatte, sondern vielmehr ein genau analysiertes, in seinen chemischen, physikalischen und physiologischen Eigenschaften mit Atropingoldchlorid indentifiziertes Doppelsalz.

Wenn ich die Form des Golddoppelsalzes wählte, um das Umwandlungsprodukt des Hyoscyamins als Atropin zu charakterisieren, so geschah es, weil ich durch die langjährige Beschäftigung mit Solanaceenbasen die Überzeugung gewonnen habe, dafs nach dem Vorgang von A. Ladenburg (l. c.) die Goldsalze zur Identifizierung der Mydriatica geeigneter sind als die früher von mir hierzu verwendeten Platindoppelsalze, ja als die freien Basen selbst. Dafs in meiner letzten Publikation über die Alkaloide der Scopoliawurzel der Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin nicht gedacht ist, kann nicht befremden, da die Überführung dieser Basen in einander durch 6 stündiges Erhitzen auf 115 bis 120° C. zunächst in keiner Beziehung zu den in jener Abhandlung beschriebenen Beobachtungen stand. Vielleicht habe ich aber Gelegenheit hierauf noch in einer späteren, die Alkaloide der *Scopolia atropoides* — Herr C. Siebert isolierte hieraus Hyoscyamin —, sowie die Basen anderer Solanaceen betreffenden Abhandlung zurückzukommen.

Ob die Chemische Fabrik (vorm. E. Schering) schon im Jahre 1886 Hyoscyamin in Atropin übergeführt hat, wie sie in der Mitteilung vom 23. Juni 1888 (l. c.) berichtet, entzieht sich meiner Beurteilung. Jedenfalls war zur Zeit, als ich meine Beobachtungen in Wiesbaden mitteilte, nichts hierüber in die Öffentlichkeit gelangt. Es dürfte daher für jeden objektiv Urteilenden die Frage nicht schwer zu entscheiden sein, wem die Priorität der Mitteilung der Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin gebührt. Die vor kurzem von W. Will, bezüglich der Chemischen Fabrik (vorm. E. Schering) publizierte elegante Methode der Überführung von Hyoscyamin in Atropin bei gewöhnlicher Temperatur (l. c.), wird durch Vorstehendes selbstverständlich in keinerlei Weise berührt.

18. Über Papaveraceen-Alkaloide.

Von Ernst Schmidt.

Die nachstehende Abhandlung von Herrn Dr. Alfred Henschke bildet die erste Mitteilung über eine Reihe von Versuchen, welche ich in der letzten Zeit über Papaveraceen-Alkaloide habe ausführen lassen und die in dem Maſse weiter geführt werden sollen, wie das zum Teil nicht ganz leicht zugängliche Rohmaterial beschafft werden kann. Diese Untersuchungen bezwecken zunächst, die Kenntnis dieser durch besondere Mannigfaltigkeit ausgezeichneten Alkaloidgruppe, deren Eigenschaften, abgesehen von denen der Opiumbasen, bisher noch sehr lückenhaft bekannt sind, nach Möglichkeit zu ergänzen, weiter aber auch zu konstatieren, ob zwischen den Alkaloiden der verschiedenen Papaveraceen ähnliche Beziehungen obwalten, wie dies bereits für einige Opiumbasen ermittelt ist.

Bei der Untersuchung der Alkaloide von *Chelidonium majus* ist zunächst der Nachweis geführt worden, daſs dem Chelidonin keine der bisher hierfür aufgestellten Formeln zukommt, sondern daſs die Zusammensetzung dieser Base durch die Formel $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$ zum Ausdruck gelangt. Ebensowenig konnte die gewöhnlich, auf Grund der Schiel'schen Versuche angenommene Identität von Chelerythrin und Sanguinarin durch die von Herrn A. Henschke ausgefürten Untersuchungen bestätigt werden.

Die Analysen des Chelerythrins, einer Base, welche nur in geringer Menge aus der Wurzel von *Chelidonium majus* isoliert werden konnte, stehen allerdings im Einklang mit den von Schiel[1]) ermittelten Werten, die ihrerseits zu der Formel $C_{19}H_{17}NO_4$ führen, dagegen stimmen die Analysen[2]) des Sanguinarins (des Alkaloids der *Sanguinaria canadensis*), welche von der freien Base, von dem Hydrochlorat, von dem Sulfat, von dem Nitrat, von dem Platindoppelsalz etc. ausgeführt wurden, nicht mit den Angaben jenes Forschers überein. Wohl aber stehen die analytischen Daten, die Herr A. Henschke von dem Sanguinarin und seinen Salzen ermittelte, im Einklang mit den Angaben von Naschold[3]), welcher dem Sanguinarin die Formel $C_{17}H_{15}NO_4$ erteilte. Die Verschiedenheit zwischen Chelerythrin und Sanguinarin macht sich auſser

---

1) Journ. f. prakt. Chem. 67, p. 61.

2) Inaugural-Dissert., Erlangen 1886.

3) Journ. f. prakt. Chem. 106, p. 385.

durch die Elementarzusammensetzung, auch durch die Reaktionen, sowie auch durch die physiologische Wirkung (Prof. H. Meyer läfst gegenwärtig hierüber im hiesigen Pharmakologischen Institut Versuche anstellen) bemerkbar. Ich werde hierüber später eingehend berichten.

Chelidonin und Chelerythrin sind nicht die einzigen Alkaloide, welche im *Chelidonium majus* vorkommen. Herr E. Merck in Darmstadt hatte die Güte, mir nicht weniger als noch drei weitere Alkaloide, welche bei dem Fabrikbetriebe aus dieser Pflanze isoliert wurden, zur weiteren Prüfung zu übermitteln. Die Untersuchung der relativ kleinen Mengen, in denen mir letztere Basen bisher nur vorlagen, ist vorläufig noch nicht zu einem befriedigenden Abschlufs gediehen, immerhin konnte durch das Äufsere, den Schmelzpunkt, die Löslichkeitsverhältnisse und manche andere Merkmale eine Verschiedenheit jener Basen von dem Chelidonin und dem Chelerythrin konstatiert werden. Nachdem jedoch in den letzten Tagen durch das freundliche Entgegenkommen des Herrn E. Merck mir etwas gröfsere Mengen dieser Chelidoniumbasen zur Verfügung gestellt sind, hoffe ich, auch über die chemische Natur dieser Alkaloide bald weiteres berichten zu können.

Aus der Wurzel von *Stylophoron diaphyllum*, einer nordamerikanischen Papaveracee, habe ich in letzter Zeit ein Alkaloid isoliert, welches in seiner Krystallform und in seinem Verhalten eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Chelidonin zeigt. Der weitere Verlauf der vergleichenden Untersuchung, welche ich jetzt von dem Chelidonin und dem fraglichen Alkaloid der Stylophoronwurzel durch Herrn F. Selle ausführen lasse, wird sehr bald genügenden Aufschlufs darüber liefern, ob es sich hier um identische Basen handelt oder nicht. Herr Prof. Eykman hatte auf meine bezügliche Anfrage die grofse Liebenswürdigkeit, mir die Resultate mitzuteilen, welche er s. Z. bei der Untersuchung eines von Lloyd aus Stylophoronwurzel isolierten Alkaloides erhalten hatte. Auch diese Daten scheinen nicht mit obiger Vermutung im Widerspruch zu stehen.

Die Untersuchungen zweier anderer Papaveraceen, der Wurzel von *Macleya cordata* und des Krautes und der Wurzel von *Glaucium luteum*, über deren Bestandteile bereits Mitteilungen von Eykman und von Probst vorliegen, sind aus Mangel an Rohmaterial vorläufig noch nicht über die ersten Anfänge hinaus gediehen.

I. Über das Chelidonin.

Dr. Alfred Henschke.

Das Chelidonin ist bereits im Jahre 1824 von Godefroy[1]) entdeckt, jedoch nur in so unreinem Zustande aus Kraut und Wurzel von *Chelidonium majus* isoliert worden, dafs seine Existenz von Leo Meier[2]) überhaupt bestritten wurde. Erst Probst[3]) und Polex[4]) gelang es in den Jahren 1838 und 1839, diese Base rein darzustellen.

Das Chelidonin ist neben Chelerythrin bisher nur in der Wurzel und in dem Kraute von *Chelidonium majus* aufgefunden worden. Von den verschiedenen Teilen dieser Pflanze ist besonders die Wurzel durch Alkaloidreichtum ausgezeichnet, und zwar ist der Gehalt an Basen zur beginnenden Blütezeit am geringsten, um jedoch schon nach einigen Tagen wieder eine Erhöhung zu erfahren (Masing, Arch. d. Pharm. [3] 8, 224). Die Vermutung Weppen's, dafs das Chelidonin auch in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* vorkomme, hat bisher keine Bestätigung gefunden. (Arch. d. Pharm. [3] 2, 8).

Die ersten genaueren Untersuchungen des Chelidonins rühren von Will[5]) her, der dieser Base auf Grund seiner Analysen die Formel $C_{40}H_{40}N_6O_6$ erteilte, ein Ausdruck, für welchen Gerhardt[6]) die Formel $C_{40}H_{19}N_3O_6$, Gmelin[7]) $C_{42}H_{19}N_3O_6$, Löwig[8]) $C_{40}H_{20}N_3O_6$ vorschlugen. Limpricht stellte dagegen für das Chelidonin die Formel $C_{19}H_{17}N_3O_3$ auf, welche mit den analytischen Resultaten am besten in Einklang zu bringen sein sollte. Obschon in dem Limpricht'schen „Lehrbuch der organischen Chemie" (1862) diese Formel mit einem Fragezeichen versehen ist, ging dieselbe doch in die meisten Lehr- und Handbücher über und findet sich bis jetzt noch in denselben.

Erst in neuerer Zeit sprach Eykman[9]) die Vermutung aus, dafs

---

1) Journ. de Pharm. Dez. 1824; im Auszuge im Mag. f. Pharm. IX. 274 und in Buchner's Repert. Bd. 21, Heft 3, p. 403.

2) Berl. Jahrb. f. Pharm., 29. Jahrg., p. 169.

3) Annalen d. Pharm. 29, p. 123.

4) Arch. d. Pharm. 16, p. 77.

5) Annalen d. Chemie u. Pharm. 35, p. 113.

6) Traité 4 p. 210.

7) Gmelin, Handb. d. organ. Chemie IV., p. 1534.

8) Löwig, Lehrb. d. organ. Verb., 1846.

9) Abhandl. d. Tokio Daigaku No. 10, 1883, p. 30.

diese Formel, besonders im Stickstoffgehalt, nicht richtig sei, sich stützend auf die Analogie mit den übrigen, besser untersuchten Papaveraceen-Alkaloiden, eine Vermutung, die er in der That bestätigt fand.

Auch Eykman's Untersuchungen lassen indessen die Wahl zwischen drei, bezüglich zwei Formeln für das Chelidonin, nämlich:

$$C_{19}H_{19}NO_6$$
$$C_{19}H_{17}NO_5$$
$$C_{20}H_{21}NO_6$$

In Erwägung dieser Meinungsverschiedenheiten und in Berücksichtigung der lückenhaften Kenntnis des Chelidonins überhaupt, trat ich, auf Anregung von Herrn Prof. Dr. E. Schmidt, diesem Gegenstande näher und bemühte mich nicht nur die Zusammensetzung des Chelidonins endgültig festzustellen, sondern auch das Verhalten dieses noch wenig untersuchten Alkaloides einem näheren Studium zu unterziehen.

Das für die vorliegende Arbeit erforderliche Chelidonin habe ich teils durch Umkrystallisieren der käuflichen Basen, teils direkt aus *Chelidonium majus* gewonnen.

Bei der Darstellung des Chelidonins verfuhr ich nach dem von Probst[1]) angegebenen Verfahren. Die zerstampften Schöllkrautwurzeln wurden mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, der geklärte Auszug mit Ammoniak übersättigt, der hierdurch entstandene Niederschlag gesammelt, ausgewaschen und ausgepreſst. Hierauf wurde derselbe in schwefelsäurehaltigem Weingeist gelöst, der Weingeist nach Zusatz einer geringen Wassermenge abdestilliert, die Lösung von den harzartig ausgeschiedenen Stoffen abfiltriert und die restierende Flüssigkeit wiederum mit Ammoniak gefällt.

Der auf diese Weise erzeugte Niederschlag ward nach dem Trocknen, behufs weiterer Reinigung, wiederholt mit Äther geschüttelt, einem Lösungsmittel, welches vorzugsweise das schon erwähnte Chelerythrin aufnimmt, das Ungelöste alsdann in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und die hierdurch erzielte Lösung mit ungefähr dem doppelten Volumen rauchender Salzsäure versetzt. Hierdurch fällt zunächst schwer lösliches salzsaures Chelidonin nieder, welches alsdann behufs Darstellung der freien Base mit Ammoniak zu zerlegen, der Niederschlag nochmals in schwefelsäurehaltigem Wasser zu lösen, diese Lösung dann von neuem

---

[1]) Annalen d. Pharm. 29, p. 123.

mit Ammoniak zu fällen und dieses Präcipitat schliefslich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol zu reinigen ist.

Ich erhielt auf diese Weise aus 34 kg frischer Chelidoniumwurzel ca. 10 g reines Chelidonin, entsprechend 0,29 Proz., eine Ausbeute, die allerdings sehr gering erscheint, die aber jedenfalls bei vollständiger Ausnützung des Rohmaterials, wie sie der Fabrikbetrieb zuläfst, etwas gesteigert werden kann. Immerhin rechtfertigt die relativ geringe Ausbeute im Verein mit der ziemlich mühsamen Darstellungsweise den hohen Preis des Alkaloides, der bei grofser Ausbeute sonst mit dem leicht zu beschaffenden Rohstoffe in keinem Verhältnis stehen würde.

Vielleicht erklärt sich hieraus auch die irrtümliche Annahme Leo Meier's[1]); da derselbe mit nur kleinen Mengen arbeitete und als Ausgangsmaterial das Kraut benutzte, welches, wie oben bemerkt, arm an Chelidonin ist, so ist es erklärlich, dafs ihm die geringe Menge des darin enthaltenen Alkaloides entgangen ist.

Aus ungefähr 30 kg frischen Krautes gelang es auch mir, nur eine unbedeutende Quantität Chelidonin zu isolieren.

Das in der oben angegebenen Weise in chemischer Reinheit dargestellte Chelidonin bildet ziemlich grofse, einen Durchmesser von 3 mm und mehr erreichende farblose, glasglänzende Tafeln, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Amylalkohol, Äther und Chloroform sind.

Herr Prof. Dr. Luedecke in Halle a. S. hatte die Güte, die Krystalle des Chelidonins zu messen, und teilte mir darüber folgendes mit:

> „Das Chelidonin bildet monokline Krystalle, vom Axenverhälinis a : b : c = 0,9817 : 1 : 1,1718. $\beta = 86^0\ 29'$; und den Flächen c = oP, a = ∞P∞, S = ∞P, p = + P, $x = \frac{7}{5}P\frac{7}{5}$.
>
> Die Krystalle sind tafelig nach oP, und seitlich durch ∞ P begrenzt; P und $\frac{7}{5}P\frac{7}{5}$ treten sehr zurück. Auf a und c liegen die Maxima der Auslöschungen den Symmetrieverhältnissen des monoklinen Systems entsprechend.
>
> Durch c sieht man im Konoskop den Austritt einer optischen Axe: wahrscheinlich ist ∞P∞ Ebene der optischen Axen.“

---

[1]) Berl. Jahrb. f. Pharm. 29. Jahrgang, p. 169.

Konzentrierte Salzsäure scheidet das Chelidonin aus seinen Lösungen als schwer lösliches Hydrochlorat ab.

Die Lösungen des Alkaloides schmecken stark bitter, sie sind jedoch nach den Versuchen von Reuling[1]) und Probst[2]) nicht giftig, vielmehr wird die toxische Wirkung des Schöllkrautes nach diesen Autoren nur durch das Chelerythrin bedingt.

Die Angabe Reuling's[3]), dafs das Chelidonin mit den Wasserdämpfen flüchtig sei, fand ich nicht bestätigt. Reuling hat, seinen Angaben nach zu urteilen, überhaupt kein reines Chelidonin in Händen gehabt, sondern wahrscheinlich nur ein mit Chelerythrin und anderen Stoffen verunreinigtes Präparat. Immerhin würde dieser Umstand eine zweite irrtümliche Angabe Reuling's noch nicht erklären, nämlich dafs Platinlösung mit Chelidonin keinen Niederschlag liefere[4]). Gegen Reagentien verhält sich Chelidonin im Einklang mit den in der Litteratur vorliegenden Angaben folgendermafsen:

Die Lösungen des Chelidonins werden durch Gerbsäure weifs gefällt; essigsaures Chelidonin liefert in wässeriger Lösung durch Jodtinktur einen kermesfarbigen, durch Kaliumchromat einen gelben, durch Bleiessig einen weifsen Niederschlag. Alkalien scheiden das Chelidonin aus den Lösungen seiner Salze als weifsen, käsigen, allmählich körnig-krystallinisch werdenden Niederschlag ab; auch Tierkohle schlägt die Base aus ihren Lösungen nieder.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Alkaloid zunächst mit schwach gelber, dann bräunlich, kirschrot und endlich dunkelviolett werdender Farbe. Ist der Schwefelsäure eine Spur Salpetersäure zugesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit grün, bei 150^0 olivgrün und nach dem Erkalten mit Salpetersäure dunkelbraun[5]). Konzentrierte Salpetersäure löst die Base mit intensiver Gelbfärbung.

Verteilt man Chelidonin in Zuckerlösung und gibt konzentrierte Schwefelsäure dazu, so entsteht eine rotviolette Färbung[6]).

Aufser diesen, schon durch die Versuche von Probst, Eykman und Anderen bekannten Reaktionen, die ich nur bestätigen kann, studierte

---

[1]) Annalen d. Pharm. 29, p. 131.

[2]) Annalen d. Pharm. 29, p. 123.

[3]) Annalen d. Pharm. 29, p. 131.

[4]) Ebendaselbst.

[5]) Dragendorff, Russ. Ztg. Pharm. 2, p. 458; Jahresb. d. Chemie 1864, p. 728.

[6]) Schneider, Journ. f. prakt. Chemie 2, p. 460.

ich noch das Verhalten des Chelidonins gegen konzentrierte Schwefelsäure und Kaliumdichromat. Das Chelidonin löst sich hierbei anfänglich mit hell-blaugrüner Färbung, die bald schön dunkelgrün, endlich olivgrün erscheint.

Von Froehde'schem Reagens wird das Chelidonin zunächst mit gelber Farbe gelöst, jedoch geht letztere schnell in eine schön-grüne über. Allmählich geht diese Färbung in Blaugrün über und gleicht dann der, welche das Sanguinarin unter den gleichen Bedingungen liefert.

Eisenchlorid gibt mit Chelidonin keine Farbenreaktion.

Wie weit die Reaktionsfähigkeit des Chelidonins gegen die hauptsächlichsten der allgemeinen Alkaloidreagentien geht, erhellt aus folgender Zusammenstellung:

Lösung 1:1000

(mittelst Salzsäure in Lösung gebracht)

1. Wismutjodidjodkalium	starke, rote Fällung.
2. Quecksilberjodidjodkalium	weifse Fällung.
3. Phosphomolybdänsäure	stark weifse Fällung.
4. Gerbsäure	weifse Trübung.
5. Jodjodkalium	stark gelbe Trübung.
6. Kaliumkadmiumjodid	starke, weifse Trübung.
7. Phosphowolframsäure	starke, weifse Trübung.

Lösung 1:10000

1. Wismutjodidjodkalium	gelbe Trübung.
2. Quecksilberjodidjodkalium	schwache, weifse Trübung.
3. Phosphomolybdänsäure	weifse Trübung.
4. Gerbsäure	keine Reaktion.
5. Jodjodkalium	gelbe Trübung.
6. Kaliumkadmiumjodid	deutliche weifse Trübung.
7. Phosphowolframsäure	kaum wahrnehmbare Trübung.

Lösung 1:100000

1. Wismutjodidjodkalium	gelbe Trübung.
2. Quecksilberjodidjodkalium	kaum wahrnehmbare, weifse Trübung.
3. Phosphomolybdänsäure	keine Reaktion.
4. Gerbsäure	—
5. Jodjodkalium	gelbe Trübung.
6. Kaliumkadmiumjodid	keine Reaktion.
7. Phosphowolframsäure	keine Reaktion.

Den Schmelzpunkt des bei 100° getrockneten Chelidonins fand ich in Übereinstimmung mit Eykman bei 135° (unkorrigiert)[1]), jedoch weichen meine Beobachtungen über den Wassergehalt des Chelidonins von denen Eykman's ab, dagegen stimmen sie annähernd mit denen Will's überein.

Nach Eykman verliert das Chelidonin bei 100° nur 0,2 bis 0,7 Proz. Wasser; letzeres soll noch dazu nur sehr schwierig abgegeben werden, selbst bei Temperaturen, die über dem Schmelzpunkt des Alkaloides liegen. Ich kann dieser Ansicht nicht beipflichten, vielmehr glaube ich, dafs bei diesen Temperaturen mit der Abgabe von Wasser schon eine tiefer greifende Zersetzung Hand in Hand geht, worauf nicht nur die hierbei auftretende, intensive Bräunung, sondern auch ein, wenn auch schwacher, so doch deutlich wahrnehmbarer Geruch des Alkaloides hinweist.

Nach meinen zahlreichen Bestimmungen des Wassergehaltes verlor das Chelidonin bei 100° durchschnittlich 3,60 Proz., bei 110° 3,80 Proz., bei 120 bis 125° 4,80 Proz.

Die Hauptmenge des Krystallwassers entweicht also schon bei 100°.

I. 0,3736 Chelidonin verloren beim Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht 0,0136 = 3,64 Proz. Wasser.

II. 0,6946 Substanz verloren in gleicher Weise getrocknet, 0,0248 = 3,57 Proz. Wasser.

III. 0,9496 der Base gaben bei gleicher Behandlung 0,0342 Wasser ab, = 3,60 Proz.

IV. 0,2246 Substanz verloren bei 100° 0,0082 = 3,65 Proz. Wasser.

V. 0,3468 Chelidonin verloren bei 100° 0,0125 = 3,64 Proz., dieselben verloren beim weiteren Trocknen bei 110° noch 0,0007 Wasser, zusammen = 3,80 Proz.

VI. 0,5807 Substanz verloren bei 110° 0,022 = 3,78 Proz. Wasser; dieselben gaben bei 125° noch 0,0059 Wasser ab, zusammen 4,80 Proz.

VII. 0,4456 Substanz verloren bei 100° 0,0161 = 3,61 Proz. Wasser; dieselben 0,4456 verloren bei 110° 0,0008 Wasser = 3,79 Proz., und weiter bei 125° getrocknet noch 0,0046, zusammen 4,83 Proz.

VIII. 0,2722 Chelidonin verloren bei 100° 0,01 Wasser = 3,66 Proz.

---

[1]) Nach Will 130°.

Nach Eykman giebt das bei 100 bis 105⁰ getrocknete Chelidonin, wie oben schon bemerkt, 0,2 bis 0,7 Proz. Wasser ab, bei 125⁰ 3 bis 4,4 Proz.; nach Will verliert es bei 100⁰ im Mittel 4,89 Proz.

Die Elementaranalyse des bei 120 bis 125⁰ getrockneten Chelidonins lieferte folgende Prozentzahlen:

I. 0,2872 Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,7139 CO_2 = 67,79 Proz. C, und 0,144 H_2O = 5,57 Proz. H.

II. 0,2176 der Substanz ergaben in gleicher Weise 0,5412 CO_2 = 67,83 Proz. C, und 0,1083 H_2O = 5,53 Proz. H.

III. 0,2813 Substanz gaben 0,6988 CO_2 = 67,75 Proz. C, und 0,1386 H_2O = 5,47 Proz. H.

IV. 0,3108 der Substanz lieferten 0,7736 CO_2 = 67,88 Proz. C, und 0,1513 H_2O = 5,41 Proz. H.

V. 0,3464 Substanz ergaben 0,8602 CO_2 = 67,71 Proz. C, und 0,169 H_2O = 5,42 Proz. H.

VI. 0,4163 der Substanz lieferten nach der Methode von Will und Varrentrapp 0,1142 Platin = 0,0161 Stickstoff = 3,86 Proz. N.

VII. 0,4891 Substanz ergaben in gleicher Weise 0,1327 Platin = 0,0188 Stickstoff = 3,84 Proz. N.

Nach vorstehenden Daten würde sich die Formel $C_{20}H_{19}NO_5$ berechnen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	67,79	67,83	67,75	67,88	67,71	—	—
H	5,57	5,53	5,47	5,41	5,42	—	—
N	—	—	—	—	—	3,86	3,84

Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5$

C	67,98 Proz.
H	5,38 „
N	3,96 „

Eykman fand im Mittel:

Kohlenstoff	63,36 Proz.
Wasserstoff	5,68 „
Stickstoff	4,09 „

berechnet auf lufttrockene Substanz; diese Werte führen nach Angaben dieses Forschers zu den Formeln:

$C_{19}H_{19}NO_6$,
$C_{38}H_{40}N_2O_{12}$,
$C_{20}H_{21}NO_6$,

welche verlangen:

C_{19}	63,84 Proz.	C_{38}	63,86 Proz.	C_{20}	64,70 Proz.
H_{19}	5,32 „	H_{40}	5,62 „	H_{21}	5,66 „
N	3,92 „	N_2	3,92 „	N	3,77 „
O_6	26,92 „	O_{12}	26,60 „	O_6	25,87 „

Die oben angeführten Werte meiner Analysen stimmen sehr gut mit der Formel $C_{20}H_{19}NO_5$ überein, und zwar kommt danach dem krystallissierten, lufttrockenen Chelidonin die Formel $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$ zu.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$
H_2O	4,80 Proz.	4,85 Proz.

Die Richtigkeit dieser Formel dürfte um so wahrscheinlicher sein, als auch die Analysen der Salze des Alkaloides hiermit gut übereinstimmende Werte lieferten.

Salzsaures Chelidonin

$C_{20}H_{19}NO_5 . HCl$.

Zur Darstellung des salzsauren Chelidonins löste ich Chelidonin in möglichst wenig salzsäurehaltigem, heifsem Wasser auf. Beim Erkalten schieden sich aus dieser Lösung feine Krystalle von Chelidoninhydrochlorat aus, welche ich zur weiteren Reinigung aus heifsem Wasser umkrystallisierte.

Das salzsaure Chelidonin bildet feine, farblose Krystalle, die sich aus den Lösungen zu zarten Krystallkrusten vereinigt ausscheiden. Dasselbe ist in Wasser schwer löslich, etwas leichter in Alkohol. Diese Lösungen reagieren sauer; das Gleiche gilt auch von den Lösungen der übrigen Salze des Chelidonins.

Das Chelidoninhydrochlorat enthält kein Krystallwasser; die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,1299 Substanz verloren bei mehrstündigem Trocknen bei 100 ° nicht an Gewicht, und gaben 0,0462 AgCl = 0,01143 Cl = 9,03 Proz. HCl.

II. 0,2309 der Substanz lieferten 0,0838 AgCl = 0,0207 Cl = 9,22 Proz. HCl.

III. 0,4170 des salzsauren Chelidonins lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale

$0,9398\ CO_2 = 61,46$ Proz. C, und

$0,1971\ H_2O = 5,25$ „ H.

Gefunden

	I.	II.	III.
HCl	9,03 Proz.	9,22 Proz.	—
C	—	—	61,46 Proz.
H	—	—	5,25 „

Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5 . HCl$

HCl	9,37 Proz.
C	61,61 „
H	5,13 „

Aus vorstehenden Daten würde sich somit für das salzsaure Chelidonin, im Einklang mit den Analysen der freien Base, die Formel $C_{20}H_{19}NO_5HCl$ ergeben.

Salpetersaures Chelidonin

$C_{20}H_{19}NO_5 . HNO_3$.

Das salpetersaure Chelidonin wird erhalten beim Lösen des Chelidonins in ganz verdünnter heifser Salpetersäure. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Nitrat in ziemlich grofsen, farblosen, säulenförmigen Krystallen aus. Diese Krystalle sind in Wasser schwer löslich und enthalten kein Krystallwasser.

Die Elementaranalyse ergab bezüglich des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes folgende prozentische Zusammensetzung:

I. 0,2928 des Nitrates gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,6186 CO_2 = 57,61 Proz. C, und 0,1300 H_2O = 4,93 Proz.

II. 0,1483 des Salzes gaben 0,3148 CO_2 = 57,89 Proz. C, und 0,0614 H_2O = 4,60 Proz. H.

III. 0,386 Substanz lieferten 0,8151 CO_2 = 57,59 Proz. C, und 0,1701 H_2O = 4,89 Proz. H.

Gefunden

	I.	II.	III.
C	57,61 Proz.	57,89 Proz.	57,59 Proz.
H	4,93 „	4,60 „	4,89 „

Berechnet auf $C_{20}H_{19}NO_5 . HNO_3$

C	57,69 Proz.
H	4,80 „

Diese Daten führen somit zu der Formel $C_{20}H_{19}NO_5HNO_3$, und würden auch hier die erzielten Resultate mit den für die freie Base gefundenen Daten gut übereinstimmen.

Schwefelsaures Chelidonin

$$C_{20}H_{19}NO_5H_2SO_4 + 2H_2O.$$

Das schwefelsaure Chelidonin erhält man durch Eintragen von Chelidonin in sehr verdünnte Schwefelsäure, worin sich das Alkaloid leicht sofort auflöst. Dampft man diese Lösung zur Trockne ein und löst den Rückstand in heifsem, absolutem Alkohol, so scheidet sich bei längerem Stehen der Lösung das Sulfat in Krystallen aus, die indessen nicht sehr beständig sind, vielmehr beim Liegen an warmer oder feuchter Luft zu einer gummiartigen Masse zusammenfliefsen.

Die Krystalle enthalten Krystallwasser.

I. 0,1729 derselben verloren beim Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht 0,0133 = 7,69 Proz. H_2O.

II. 0,1132 des Sulfats verloren bei 100° 0,0084 = 7,42 Proz. H_2O.

III. 0,2988 der Substanz verloren bei 100° 0,0222 = 7,42 Proz. H_2O und gaben 0,1424 $BaSO_4$ = 0,0598 H_2SO_4 = 20,01 Proz. H_2SO_4.

IV. 0,341 des schwefelsauren Salzes lieferten 0,1626 $BaSO_4$ = 0,0683 H_2SO_4 = 20,02 Proz. H_2SO_4.

Gefunden

	I.	II.	III.	IV.
H_2O	7,69 Proz.	7,42 Proz.	7,42 Proz.	—
H_2SO_4	—	—	20,01 „	20,02 Proz.

Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5H_2SO_4 + 2H_2O$

H_2O	7,39 Proz.
H_2SO_4	20,12 „

Auch diese Zahlen würden mit der Formel $C_{20}H_{19}NO_5$ gut übereinstimmen, und zwar liegt in dem Sulfat ein saures Salz der Base vor.

Chelidonin-Platinchlorid

$$(C_{20}H_{19}NO_5 . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$$
$$(Pt = 194,5).$$

Zur Bestimmung der Molekulargröfse des Chelidonins verwendete ich das Platin- und das Golddoppelsalz dieser Base.

Man erhält ersteres durch Fällen der salzsauren Lösung des Chelidonins mittels Platinchlorides als einen flockigen, gelben Niederschlag, der allmählich zwar dichtere, aber durchaus nicht krystallinische Beschaffenheit annimmt.

Die Versuche, das Platindoppelsalz aus verschiedenen Lösungsmitteln krystallinisch zu erhalten, führten zu keinem Resultat.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Daten:

I. 0,1464 der lufttrockenen Substanz verloren beim Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht 0,0061 Wasser = 4,16 Proz.

II. 0,1944 des Doppelsalzes verloren unter gleicher Bedingung 0,0079 = 4,06 Proz. H_2O.

Gefunden

	I.	II.
H_2O	4,16 Proz.	4,06 Proz.

Berechnet für $(C_{20}H_{19}NO_5 . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$

H_2O = 3,10 Proz.

Der Wassergehalt ist demnach für obige Formel etwas zu hoch gefunden, jedoch kann dies bei einem amorphen Pulver nicht sehr ins Gewicht fallen.

I. 0,1147 des bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Platindoppelsalzes lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale
0,1801 CO_2 = 42,82 Proz. C, und
0,0418 H_2O = 4,04 Proz. H.

II. 0,1322 der in gleicher Weise getrockneten Substanz gaben 0,2084 CO_2 = 42,92 Proz. C, und 0,0478 H_2O = 4,04 Proz. H; das im Schiffchen zurückbleibende Platin betrug 0,0231 = 17,47 Proz.

III. 0,1348 der Substanz, direkt im Tiegel bis zum konstanten Gewicht geglüht, hinterliefsen 0,0236 metallisches Platin = 17,50 Proz.

IV. 0,254 derselben Substanz lieferten nach der Methode von Will und Varrentrapp 0,0437 Platin, entsprechend 0,0061 Stickstoff = 2,40 Proz. N.

V. 0,465 Substanz ergaben in gleicher Weise behandelt 0,0811 Platin = 0,012 Stickstoff = 2,57 Proz. N.

Gefunden

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	42,82	42,92	—	—	—
H	4,04	4,04	—	—	—
N	—	—	—	2,40	2,57
Pt	—	17,47	17,50	—	—

Berechnet für $(C_{20}H_{19}NO_5 . HCl)_2 PtCl_4$

C	43,03	Proz.
H	3,60	„
N	2,42	„
Pt	17,45	„

Chelidoningoldchlorid

$C_{20}H_{19}NO_5HCl . AuCl_3$.

Dieses Doppelsalz eignet sich vorzüglich zur Bestimmung der Molekulargröfse des Chelidonins, da es leicht in Krystallen zu erhalten ist und somit mehr Garantie für die Reinheit der Verbindung bietet, als dies beim Platindoppelsalz der Fall ist.

Ich erhielt das Chelidonin-Goldchlorid durch Fällen der salzsauren Lösung der Base mit überschüssiger Goldchloridlösung, wodurch das Doppelsalz als flockiger, orangeroter Niederschlag abgeschieden wird, der sich nach dem Auswaschen und Pressen zwischen Fliefspapier in heifsem Alkohol löst und aus dieser Lösung in dunkel purpurroten, glänzenden, meist zu Büscheln gruppierten Nädelchen auskrystallisiert. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser.

I. 0,1875 des Golddoppelsalzes hinterliefsen beim direkten Glühen im Tiegel bis zum konstanten Gewicht 0,0529 Gold = 28,21 Proz.

II. 0,2706 der Substanz ergaben bei der Elementaranalyse 0,3406 CO_2 = 34,32 Proz. C, und 0,0733 H_2O = 3,00 Proz. H.

III. 0,3177 des Doppelsalzes gaben bei der Verbrennung 0,4018 CO_2 = 34,49 Proz. C, und 0,0867 H_2O = 3,03 Proz. H.

IV. 0,2388 Substanz ergaben 0,1968 AgCl, entsprechend 0,0486 Chlor = 20,35 Proz. Cl.

Gefunden

	I.	II.	III.	IV.
C	—	34,32 Proz.	34,49 Proz.	—
H	—	3,00 „	3,03 „	—
Cl	—	—	—	20,35 Proz.
Au	28,21 Proz.	—	—	—

Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5 . HClAuCl_3$

C	34,64 Proz.
H	2,88 „
Cl	20,49 „
Au	28,39 „

Überblicken wir nunmehr die bisher gefundenen Resultate, so stimmen dieselben zweifellos mit der aufgestellten Formel gut überein, und dürfte hiernach das Chelidonin als eine einsäurige Base anzusprechen sein, der im lufttrocknen Zustande die Formel

$$C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$$

zuzuerteilen ist.

Einwirkung von Jodaethyl auf Chelidonin.

Um die Frage zu entscheiden, ob in dem Chelidonin eine primäre, secundäre oder tertiäre Base vorliegt, wurde ein Quantum des bei 100 bis 110° getrockneten Chelidonins mit farblosem, überschüssigem Jodaethyl in ein starkwandiges Glasrohr eingeschmolzen und einige Stunden auf ungefähr 130° erhitzt. Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohres wurde das überschüssige Jodaethyl im Wasserbade abdestilliert und der Röhreninhalt in heifsem Alkohol gelöst.

Aus dieser alkoholischen Lösung läfst sich die neue Verbindung am geeignetsten in Krystallen abscheiden, wenn man die Flüssigkeit mit ungefähr dem gleichen Volumen Äther vorsichtig schichtet und sie dann längere Zeit beiseite stellt. Auf diese Weise scheiden sich bei längerem Stehen an der Berührungszone der beiden Flüssigkeiten zarte, schwach gelb gefärbte, zu Büscheln gruppierte Nadeln aus.

Diese Krystalle enthalten im lufttrocknen Zustande kein Krystallwasser. Dieselben sind in Alkohol ziemlich leicht, in Äther und Wasser schwer löslich. Zur Charakterisierung dieser Verbindung hielt ich eine Jodbestimmung für ausreichend.

I. 0,5234 der Subst. gaben 0,2433 Ag J = 0,1302 J = 24,87 Proz. J.

II. 0,2452 Subst. lieferten 0,1118 Ag J = 0,06047 J = 24,63 Proz. J.

Gefunden

	I.	II.
J	24,87 Proz.	24,63 Proz.

Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5 . C_2H_5J$

J 24,94 Proz.

Der neuen Verbindung kommt somit die Formel $C_{20}H_{19}NO_5 . C_2H_5J$ zu, und dürfte dieselbe wohl als Chelidoninaethyljodid aufzufassen sein, da Kalilauge, entsprechend dem Verhalten der Tetraalkylammoniumjodide, auf dieselbe ohne Einwirkung ist.

Chelidoninaethylchlorid.

Durch Umsetzung mittels Chlorsilbers erhält man aus dem Chelidoninaethyljodid leicht die entsprechende Chlorverbindung, das Chelidoninaethylchlorid.

Zur Darstellung desselben löste ich Chelidoninaethyljodid in Alkohol, verdünnte die Flüssigkeit bis zur beginnenden Trübung mit Wasser und setzte frisch gefälltes Chlorsilber im Überschufs hinzu. Schon beim kräftigen Durchschütteln, ohne Anwendung von Wärme, geht die Umsetzung im Sinne nachstehender Gleichung vor sich:

$$C_{20}H_{19}NO_5 . C_2H_5J + AgCl = C_{20}H_{19}NO_5 . C_2H_5Cl + AgJ.$$

Das Jodsilber wurde abfiltriert, mit heifsem Wasser gut ausgewaschen und das Filtrat im Wasserbade eingeengt. Es schieden sich beim Erkalten kleine, farblose Krystalle aus. Dieselben erwiesen sich als wasserfrei.

0,2811 der lufttrockenen Krystalle verloren bei 100 nicht an Gewicht und lieferten 0,0949 Chlorsilber = 0,0234 Chlor = 8,32 Proz. Cl.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5C_2H_5Cl$
Cl	8,32 Proz.	8,51 Proz.

Das Platin- und Golddoppelsalz des Chelidoninaethylchlorides wurde durch Fällen der Lösung desselben mit Platin-, resp. Goldchlorid im Überschufs erhalten.

Erstere Verbindung stellt nach dem Auswaschen und Trocknen ein hellgelbes, letzteres ein gelbrotes, amorphes Pulver dar. Bei beiden Körpern fand ich kein geeignetes Lösungsmittel, aus welchem sich diese Doppelsalze in Krystallen abscheiden lassen.

Beide Verbindungen erwiesen sich als wasserfrei; zu ihrer Kennzeichnung hielt ich eine Platin-, bezüglich Goldbestimmung für ausreichend.

0,2875 des Platindoppelsalzes hinterliefsen beim Glühen bis zum konstanten Gewicht 0,0477 Platin = 16,59 Proz.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{19}NO_5 . C_2H_5Cl)_2PtCl_4$
Pt	16,59 Proz.	16,60 Proz.

I. 0,1567 des Golddoppelsalzes hinterliefsen beim Glühen bis zum konstanten Gewicht 0,0427 Au = 27,25 Proz.

II. 0,2382 der Substanz ergaben in derselben Weise behandelt 0,065 Au = 27,28 Proz.

	Gefunden	
	I.	II.
Au	27,25 Proz.	27,28 Proz.

Berechnet auf $C_{20}H_{19}NO_5C_2H_5Cl . AuCl_3$

Au 27,28 Proz.

Zur Bestätigung der Annahme, dafs das Chelidonin eine tertiäre Base ist, schien es wünschenswert zu sein, aus dem Chelidoninaethyljodid durch Einwirkung von Silberoxyd die Ammoniumbase darzustellen.

Zu diesem Behufe löste ich ein Quantum des Chelidoninaethyljodides in Alkohol, fügte Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu und setzte, nach dem Erwärmen im Wasserbade, dieser Lösung allmählich frisch gefälltes Silberoxyd so lange zu, bis in einer abfiltrierten Probe eine Jodreaktion nicht mehr bemerkbar war.

Das Silberoxyd reagierte anscheinend im Sinne folgender Gleichung auf das Chelidoninaethyljodid.

$$2(C_{20}H_{19}NO_5C_2H_5J) + Ag_2O + H_2O = 2(C_{20}H_{19}NO_5C_2H_5 . OH) + 2AgJ.$$

Aus dem Reaktionsprodukte versuchte ich, nachdem es von dem Jodsilber und dem überschüssigen Silberoxyd abfiltriert war, die allem Anschein nach gebildete Ammoniumbase zu isolieren. Leider sind jedoch die Ammoniumbasen der Alkaloide, mit Ausnahme einer verhältnismäfsig geringen Anzahl, nur schwer oder gar nicht aus ihren Lösungen in Krystallen abzuscheiden; auch hier gelang dies nicht, trotz verschiedentlich angewandter Lösungsmittel (Alkohol, Chloroform). Auch die Schichtung dieser Lösungen mit anderen Flüssigkeiten (Äther, Petroläther) erwies sich für die Abscheidung des Chelidoninaethylhydroxydes ohne Erfolg.

Ein Versuch, das Chelidoninaethylhydroxyd in derselben Weise abzuscheiden, wie es Polstorff[1]) bei dem Morphinmethylhydroxyd erreichte, durch Umsetzung des Sulfats der Base mit Baryumhydroxyd, führte ebenfalls nur zu einem negativen Resultat. Ich mufste mich daher begnügen, durch abermalige Einwirkung von Jodaethyl die Natur dieser Base zu kennzeichnen. Ich schlofs deshalb die alkoholische

[1]) Arch. d. Pharm. XIV, Heft 6, p. 427.

Lösung derselben mit Jodaethyl in ein Glasrohr ein und erhitzte die Mischung einige Stunden im Wasserbade.

Schon beim Erkalten des Rohres schieden sich an den Wandungen desselben Krystalle aus, die sich als Chelidoninaethyljodid erwiesen. Da die Krystalle jedoch stark gelb gefärbt erschienen, so krystallisierte ich sie nochmals (durch Lösen in Alkohol und Schichten dieser Lösung mit Äther) um, wodurch ich die Verbindung in gewünschter Reinheit, und zwar in der gleichen Form, wie das Reaktionsprodukt zwischen Chelidonin und Jodaethyl, das Chelidoninaethyljodid, erhielt.

Bei einer Jodbestimmung gaben 0,2718 der Substanz 0,1238 AgJ = 0,0669 J = 24,61 Proz.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5 . C_2H_5J$
J	24,61 Proz.	24,94 Proz.

Obschon es nicht gelungen ist, die Aethylammoniumbase des Chelidonins als solche zu isolieren, so scheint doch das Verhalten des erhaltenen Produktes gegen Jodaethyl, ebenso wie das Verhalten des Reaktionsproduktes des Chelidonins und Jodaethyls, des Chelidoninaethyljodids, gegen Kalilauge, mit Bestimmtheit darauf hinzuweisen, dafs das Chelidonin eine tertiäre Base ist.

Oxydation des Chelidonins durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Von Interesse schien es ferner zu sein, die Spaltungsprodukte zu studieren, in welche das Chelidonin durch Oxydationsmittel, insbesondere durch Kaliumpermanganat, in alkalischer Lösung zerlegt wird.

Um das Chelidonin in möglichst feiner Verteilung zu erhalten, löste ich ein Quantum desselben in verdünnter Schwefelsäure, fügte der Lösung viel Wasser zu und setzte dann Kaliumhydroxyd im Überschufs hinzu. Die Flüssigkeit wurde nun zum Kochen erhitzt und derselben allmählich so lange eine konzentrierte Lösung von Kaliumpermanganat zugefügt, bis eine dauernde Rotfärbung eintrat. Zur Erzielung dieser Färbung war ungefähr die achtfache Menge des Chelidonins an Kaliumpermanganat erforderlich.

Da sich gleich beim Anfange dieser Operation ein deutlicher Methylamingeruch bemerkbar machte, so wurden die entweichenden Gase in verdünnte Salzsäure geleitet, um später durch ihr Verhalten gegen Platinchlorid näher gekennzeichnet zu werden.

Die Flüssigkeit selbst wurde behufs Isolierung der Oxydationsprodukte von dem ausgeschiedenen Mangandioxydhydrat abfiltriert, letzteres wiederholt mit heifsem Wasser ausgewaschen und die vereinigten Lösungen hierauf mit Schwefelsäure genau neutralisiert. Die hierbei auftretende Entwickelung reichlicher Mengen von Kohlensäureanhydrid zeigte, dafs diese Verbindung in gröfserer Menge bei der Oxydation des Chelidonins gebildet worden war.

Die neutralisierte Lösung dampfte ich nunmehr zur Trockne ein, durchfeuchtete den Rückstand mit Schwefelsäure und schüttelte ihn wiederholt mit Äther aus, einem Lösungsmittel, welches reichliche Mengen einer krystallisierbaren Substanz aufnahm.

Nachdem der Oxydationsrückstand durch Äther erschöpft war, gab derselbe weder an Alkohol noch an Chloroform noch etwas ab.

Die nach dem Verdunsten des Äthers erhaltenen Krystalle erwiesen sich durch den Schmelzpunkt, sowie durch ihr Verhalten gegen Calciumsulfatlösung etc. als Oxalsäure, eine Säure, die zwar an sich in Äther wenig löslich ist, hier jedoch beim anhaltenden Ausschütteln mit gröfseren Mengen dieses Lösungsmittels, vollständig in die ätherische Lösung hineingegangen war. Der in Äther unlösliche Teil des Oxydationsrückstandes enthielt keine Oxalsäure mehr.

Zur weiteren Charakterisierung dieser Säure diente die Bestimmung des Silbergehaltes ihres Silbersalzes und die Bestimmung des Kalkgehaltes ihres Kalksalzes.

Von ersterem gaben 0,218 in Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt 0,3485 AgCl = 0,1545 Ag = 70,87 Proz.

	Gefunden	Berechnet auf $C_2O_4Ag_2$
Ag	70,87 Proz.	71,05 Proz.

Von dem Calciumsalz hinterliefsen 0,2988 beim Glühen 0,1138 CaO = 38,08 Proz. CaO.

	Gefunden	Berechnet für $C_2CaO_4 + H_2O$
CaO	38,08 Proz.	38,35 Proz.

Um die bei der Oxydation sich bildenden flüchtigen Verbindungen näher zu bestimmen, wurde die salzsaure Flüssigkeit, in welcher dieselben, wie oben bemerkt, aufgefangen wurden, mit Platinchlorid in Überschufs versetzt, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Ätherweingeist aufgenommen, wobei reichliche Mengen eines Platinsalzes ungelöst zurückblieben.

Zur weiteren Reinigung löste ich letzteres nochmals in salzsäurehaltigem Wasser und überliefs diese Lösung der freiwilligen Verdunstung. Die sich hierbei zuerst ausscheidenden Krystalle erwiesen sich als Ammoniumplatinchlorid, wie nicht nur ihr Äufseres zeigte, sondern wie auch aus einer Platinbestimmung des Salzes hervorging:

Es gaben 0,6892 der Substanz 0,3028 Platin = 43,93 Proz.

	Gefunden	Berechnet für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$
Pt	43,93 Proz.	43,93 Proz.

Aus der von dem Platinsalmiak abgegossenen Mutterlauge schieden sich bei längerem Stehen weitere Krystalle aus, die sich schon durch die Form (sechseitige, glänzende Blättchen) als Metylaminplatinchlorid erkennen liefsen.

Auch im Oxydationsrückstande wurde, nach dem Behandeln desselben mit Kalkmilch, Ammoniak nnd Methylamin in gleicher Weise konstatiert.

Das Chelidonin zerfällt also bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in Kohlensäure, Oxalsäure, Methylamin und Ammoniak, und zwar tritt das Ammoniak, wie ich in Folgendem beweisen werde, nur als Spaltungsprodukt des Methylamins auf.

Das Chelidonin zeigt somit in seinem Verhalten gegen Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Morphin, einem Alkaloid, mit dem es auch noch in anderer Beziehung, z. B. in dem Verhalten gegen Zinkstaub, in Relation zu stehen scheint.

Oxydation des Chelidonins durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

Obschon anzunehmen war, dafs die Oxydation des Chelidonins mittels Kaliumpermanganats in saurer Lösung eine noch weitgehendere sein würde, als dies schon in alkalischer Lösung der Fall ist, führte ich dieselbe doch aus, um zu konstatieren, in welcher Form der Stickstoff hierbei austritt.

Zur Ausführung dieses Versuches löste ich eine kleine Menge (ungefähr 2 g) Chelidonin in verdünnter Schwefelsäure auf, fügte der Lösung eine gröfsere Menge Wasser zu, erhitzte sie in einem geräumigen Kolben zum Kochen und setzte hierauf in kleinen Portionen eine konzentrierte Kaliumpermanganatlösung so lange zu, bis eine dauernde Rotfärbung eintrat.

Bei Zusatz der Chamäleonlösung trat sofort eine starke Kohlensäureentwickelung auf.

Die bei der Oxydation erhaltene Lösung wurde mit kohlensaurem Kalium genau neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Den Rückstand durchfeuchtete ich mit Schwefelsäure und schüttelte ihn in der oben angegebenen Weise mit Äther aus. Bei dem Verdunsten des Äthers blieben nur Spuren von Oxalsäure zurück. Die Oxydation war somit in saurer Lösung noch weiter vorgeschritten als in alkalischer Flüssigkeit und hatte auch die in letzterem Falle entstandene Oxalsäure fast vollständig zerstört.

Den mit Äther extrahierten Oxydationsrückstand unterwarf ich nach Zusatz von Kalkmilch der Destillation, fing die Dämpfe in verdünnter Salzsäure auf und dampfte die salzsaure Flüssigkeit nach Zusatz von Platinchlorid zur Trockne ein. Das überschüssige Platinchlorid wurde hierauf mit Ätheralkohol entfernt und das zurückbleibende Platinsalz nochmals in salzsäurehaltigem Wasser gelöst.

Aus dieser Lösung schieden sich beim Verdunsten derselben nur Krystalle von reinem Methylaminplatinchlorid aus, wie sich leicht aus der charakteristischen Form derselben erkennen liefs. Oktaëder von Platinsalmiak waren unter denselben nicht vorhanden.

Es erhellt aus diesem Verhalten, dafs das bei der Oxydation des Chelidonins in alkalischer Lösung gebildete Ammoniak erst secundär auftritt, da bei der Oxydation in saurer Lösung nur Methylamin nachzuweisen war.

Von der Richtigkeit dieser Annahme überzeugte ich mich durch einen vergleichenden Versuch: ein Quantum bromwasserstoffsaures Methylamin, in der oben beschriebenen Weise mit Kaliumpermanganat in alkalischer Flüssigkeit oxydiert, lieferte reinen Platinsalmiak.

Eine Platinbestimmung des schon durch die Form sich kennzeichnenden Ammoniumplatinchlorids ergab 43,83 Proz. Platin.

Es hinterliefsen 0,2555 des Doppelzalzes beim Glühen 0,112 Platin = 43,83 Proz.

Gefunden	Berechnet für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$
43,83 Proz.	43,93 Proz.

Auch bei dem Glühen des Chelidonins mit Natronkalk im Schnabelrohr bildet sich sowohl Ammoniak, als auch Metylamin, wie ich durch besondere Versuche feststellte.

Oxydation des Chelidonins durch Salpetersäure.

Bei der durch Salpetersäure bewirkten Oxydation des Chelidonins wurden von gut charakterisierten Produkten ebenfalls nur Oxalsäure, Methylamin und Kohlenstoffdioxyd erhalten, daneben resultierte jedoch ein harzartiger, rother Körper (vielleicht eine Nitroverbindung), der sich indessen nicht näher kennzeichnen liefs. Mit Kalium- resp. Natriumhydroxyd lieferte letzterer eine prächtig karminrote Lösung.

Die Oxydation wurde in der Weise bewirkt, dafs das Alkaloid in starke Salpetersäure (spez. Gewicht 1,40) eingetragen, wobei sogleich lebhafte Kohlensäureentwicklung auftrat, diese Lösung hierauf längere Zeit gekocht und schliefslich im Wasserbade eingedampft wurde. Der harzartige, gelbrote Rückstand löste sich in Alkohol klar auf, Wasser entzog ihm reichliche Mengen Oxalsäure.

Beim Behandeln des wässrigen Auszuges mit Kalkmilch resultierte nur Methylamin.

Da bei den im Vorstehenden beschriebenen Oxydationsversuchen die Einwirkung der Agentien auf das Alkaloid eine sehr weitgehende ist, so untersuchte ich auch das Verhalten des Ferricyankaliums, eines schwächeren Oxydationsmittels, gegen Chelidonin in alkalischer Lösung, und zwar führte ich diesen Versuch hauptsächlich aus im Hinblick auf die Untersuchungen Polstorffs[1]) über die Oxydationsprodukte des Morphins, einer Base, die, wie ich schon oben andeutete, in mancher Beziehung eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Chelidonin zeigt.

Ferricyankalium wirkt jedoch auf Chelidonin nicht ein, weder in der Kälte noch beim Kochen.

Brom, welches bei einer grofsen Anzahl von Alkaloiden Substitutionsprodukte liefert, wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Chelidonin nicht ein.

In der Lösung von circa 1 g der Base in Chloroform rief schon ein Tropfen einer Lösung von Brom in Chloroform eine dauernde Gelbfärbung hervor, auch machte sich hierbei nicht die geringste Entwickelung von Bromwasserstoff bemerkbar.

Auch Schwefelwasserstoff, welcher allerdings mit nur verhältnismäfsig wenigen Pflanzenbasen Verbindungen eingeht, reagiert nicht auf Chelidonin.

---

[1]) Archiv d. Pharm. 3. 17. 401. Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1880, p. 86.

Aus einer alkoholischen, mit Schwefelammonium versetzten Lösung des Alkaloides schied sich dasselbe unverändert wieder aus.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chelidonin.

Von Bedeutung für die Kennzeichnung der chemischen Natur des Chelidonins mufste auch die Frage sein, ob in dem Molekül dieser Base durch Säureradikale vertretbare Hydroxylgruppen existieren, wie letzteres bei einer Reihe von anderen Alkaloiden, speziell dem Morphium, an welches das Chelidonin in mancher Beziehung erinnert, festgestellt ist.

Zu diesem Zwecke liefs ich auf das bei 110 bis 120° getrocknete Chelidonin Essigsäureanhydrid im Überschufs etwa eine Stunde lang einwirken, und zwar durch Kochen am Rückflufskühler.

Es resultiert auf diese Weise eine braunrote, klare Lösung, die nach dem Eindampfen im Wasserbade bis zur völligen Vertreibung des überschüssigen Essigsäureanhydrides eine firnisartige Masse zurückläfst. Als das geeignetste Lösungsmittel für diesen Rückstand, behufs Gewinnung von Krystallen, erwies sich Methylalkohol. Aus der Lösung in letzterem Lösungsmittel schieden sich bei längerem Stehen kleine, glänzende, stark gefärbte Krystalle aus, welche noch einer zweimaligen Umkrystallisation unter Anwendung von Tierkohle bedurften, um farblos und zur Analyse geeignet zu resultieren.

Der Schmelzpunkt der neuen Verbindung liegt bei 150° (unkorrig.). Die Krystalle erwiesen sich als wasserfrei.

Die Analysen, welche ich von dieser Verbindung, sowie von deren Platindoppelsalz und dem entsprechenden Benzoylderivat ausführte (Inauguraldissertation, Erlangen 1886), lieferten Werte, welche wohl untereinander, nicht aber bei Produkten verschiedener, unter den gleichen Bedingungen ausgeführter Versuche genügend übereinstimmten. Ich unterlasse es daher, mich schon jetzt über die chemische Natur des Reaktionsproduktes zwischen Chelidonin und Essigsäureanhydrid zu äufsern. Herr F. Selle, welcher diese Untersuchungen fortsetzt, wird später hierüber berichten.

Arbeiten der Pharmakopöe-Kommission des Deutschen Apotheker-Vereins.

Amylenum hydratum.

Amylenhydrat.

Klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von eigentümlichem, ätherisch-gewürzhaftem Geruch, brennendem Geschmack und neutraler Reaktion, in 8 Teilen Wasser löslich, mit Weingeist, Äther, Chloroform, Benzin, Glycerin und fetten Ölen klar mischbar, bei 95 bis 103^0 siedend. Spez. Gewicht 0,815 bis 0,820.

20 ccm der wässerigen Lösung (1 = 20) dürfen sich nach Zusatz von 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung innerhalb 10 Minuten nicht entfärben. Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung 10 Minuten im Wasserbade erwärmt, darf die wässerige Lösung (1 = 20) auf dieselbe nicht reduzierend wirken.

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Liquor Ferri albuminati.

Eisenalbuminatlösung.

Dreifsig Teile trocknes Eiweifs 30

werden in

Tausend Teilen lauwarmen Wassers 1000

gelöst, koliert und in eine Mischung aus

Hundertundzwanzig Teilen Eisenoxychloridlösung . . 120

und

Tausend Teilen lauwarmen Wassers 1000

eingegossen. Zur Abscheidung des Eisenalbuminats ist nötigenfalls sehr verdünnte Natronlauge tropfenweise bis zur genauen Neutralisierung zuzugeben.

Der entstandene Niederschlag wird nach dem Absetzen und Entfernen der überstehenden Flüssigkeit durch wiederholte Aufgabe lauwarmen Wassers gereinigt, auf einem angefeuchteten leinenen Tuche gesammelt, nach dem Abtropfen in einer Porzellanschale mit einer Mischung aus

Fünf Teilen Natronlauge 5

und

Fünfzig Teilen Wasser 50

übergossen und durch Umrühren zur Lösung gebracht.

Alsdann werden

Zweihundertundfünfzig Teile Zimtwasser	250
Hundert Teile Weingeist	100
Fünfzig Teile Cognac	50

hinzugegeben und die Mischung mit so viel Wasser verdünnt, dafs das Gesamtgewicht

Tausend Teile	1000

beträgt.

Eine klare oder nur wenig trübe, rotbraune Flüssigkeit von kaum alkalischer Reaktion und schwachem Geschmack nach Eisen, zugleich nach Zimt, in 1000 Teilen nahezu 4 Teile Eisen enthaltend. Chlornatriumlösung wie Salzsäure rufen Niederschläge in ihr hervor; Ammoniak trübt sie nicht; auch Weingeist mischt sich mit ihr ohne Ausscheidung.

Mit Wasser verdünnt (1 = 20) darf die Eisenalbuminatlösung weder durch Kaliumferrocyanid gebläut, noch durch Gerbsäure dunkel gefärbt werden.

Die durch vorstehende Vorschrift gewonnene Eisenalbuminatlösung unterscheidet sich von dem Drees'schen Präparat vorteilhaft durch gröfsere Klarheit; im Eisengehalte stimmt sie mit demselben überein, nähert sich ihm auch in Geschmack und Geruch.

Die Bereitung erfordert gewisse Vorsichtsmafsregeln, wenn sie ein tadelfreies Präparat liefern soll. In erster Linie mufs ein Gehalt an Chlornatrium ferngehalten werden; sodann mehr noch die Kohlensäure. E. Dieterich hat durch zahlreiche Versuche über diese Verhältnisse Klarheit gebracht, so dafs durch Aufstellung obiger Vorschrift ein Liquor von schönem, klarem Aussehen erzielt werden konnte.

Vor allem sind folgende Punkte zu merken, von deren Beachtung das Gelingen eines guten Präparats abhängt:

Das zur Lösung des Eiweifses, sowie zur Verdünnung der Eisenoxychloridflüssigkeit dienende Wasser ist als erwärmtes Wasser anzuwenden, dessen Temperatur jedoch 50° nicht übersteigen darf. Am besten wendet man, um jedweden Kohlensäuregehalt zu entfernen, abgekochtes und verschlossen abgekühltes Wasser an.

Aus demselben Grunde ist das niedergeschlagene Eisenalbuminat nicht mit (kohlensäurehaltigem) Brunnenwasser auszuwaschen; vielmehr mufs zu diesem Zwecke destilliertes Wasser oder ausgekochtes gewöhnliches Wasser ausschliefslich zur Verwendung gelangen. Das Auswaschen ist bis zur völligen Entfernung des Chlors fortzusetzen.

Da die Abscheidung des Eisenalbuminats nur bei genauer Neutralität der Flüssigkeit erfolgt, ist in der Regel in schwacher Zusatz

von Natronlauge nötig. Derselbe richtet sich nach dem jeweiligen Säuregehalt der zur Verwendung gelangenden Eisenoxychloridflüssigkeit (besser gesagt: nach der zur Bereitung der letzteren verwendeten Menge Salzsäure), aber auch nach der Alkalität des verbrauchten Albumins. Es kann der Fall eintreten, dafs sofort der Niederschlag erscheint und gar keine Natronlauge erforderlich wird. Jedenfalls ist der Zusatz derselben sehr vorsichtig zu machen und selbst der geringste Überschufs an Natron zu meiden, da er auf das ausgeschiedene Albuminat lösend wirkt. Daher verwende man eine aufs Zehn- bis Zwanzigfache verdünnte Natronlauge zur Neutralisation, welche durch sehr empfindliches Lackmuspapier festzusetzen ist. (Ein solches höchst empfindliches Lackmuspapier bereitet man sich durch Tränkung feinen weifsen Postpapiers mit einem nicht zu konzentrierten wässerigen Lackmusauszuge, dem man vorsichtig so viel verdünnte Salpetersäure zugegeben, dafs die Farbe violett geworden ist, d. i. zwischen rot und blau in der Mitte steht. Ein daraus dargestelltes Papier erscheint blafsviolett und wird durch die geringste Menge Alkali schön blau, durch ein Minimum von Säure rot gefärbt. Man reicht mit diesem Papier zugleich für beide Reaktionen aus.)

Der ausgewaschene Niederschlag ist ohne Verzug durch die vorgeschriebene Menge verdünnter Natronlauge zur Lösung zu bringen. Überhaupt ist rasches Arbeiten von nöten und auch das Auswaschen des Eisenalbuminates möglichst zu beschleunigen, so dafs das Präparat innerhalb eines Tages fertig gestellt wird. Bei zu langem Verweilen des Niederschlags in der ausgeschiedenen Form tritt eine Verdichtung desselben ein, die der späteren Lösung Schwierigkeiten bereitet. Aus demselben Grunde ist der Niederschlag weder abzupressen, noch auszudrücken, sondern auf dem Kolatorium nur abtropfen zu lassen.

Von hervorragender Wichtigkeit ist die Menge, Beschaffenheit und die Art des Zusatzes der zur Lösung des Niederschlags dienenden Natronlauge. Das kleinstmögliche Quantum an Natron erzielt ein klarlösliches Ferrialbuminat. Jeder Überschufs des Alkalis zerlegt den Niederschlag mehr oder weniger und vermindert seine Löslichkeit. Daher ist die Natronlauge nur in grofser Verdünnung anzuwenden, auch mit einem Male dem Niederschlag zuzusetzen und durch kräftiges Umrühren gleichmäfsig unterzumischen. Da die Eisenalbuminatlösung Erhitzung nicht verträgt, darf der Lösungsakt nicht durch Erwärmen unterstützt werden. Die anzuwendende Natronlauge mufs möglichst frei von Kohlensäure sein und den Anforderungen der Pharm. Germ. II durchaus entsprechen, wenn das Präparat klar ausfallen soll. Am besten stellt man sich das nötige Quantum derselben frisch dar.

Statt des getrockneten Eiweifses kann man auch die entsprechende Menge frischen Eiweifses anwenden. Da letzteres in seinem Gehalte schwankt, ist derselbe durch einen vorläufigen Versuch festzustellen. In der Regel enthalten 75 Teile frisches Eiweifs 10 Teile trocknes. Man gewinnt das trockene Eiweifs, indem man frisches Eiweifs durch lockere

Gaze koliert und auf flachen Tellern der warmen Sommertemperatur oder im Trockenschranke lauer Wärme aussetzt, bis die eingetrocknete Masse vom Teller abspringt.

Die Bereitung des vorliegenden Präparats durch einfache Mischung einer Eiweifslösung mit Eisenoxychloridflüssigkeit unter Zugabe der zur Klärung nötigen Menge Natronlauge erzielt eine weniger klare, je nach der Beschaffenheit des Oxychlorids sogar mehr oder weniger stark trübe Eisenalbuminatflüssigkeit, die mehr dem Drees'schen Liquor ähnlich sieht. Eine hierzu passende Vorschrift ist folgende:

3 Teile trocknes Eiweifs 3
werden durch Schütteln gelöst in
20 Teilen Wasser 20
und nach dem Kolieren einer Mischung aus
12 Teilen Eisenoxychloridlösung 12
und
20 Teilen Wasser 20
unter Umschütteln zugesetzt. Alsbald gibt man hinzu
0,7 Teile Natronlauge, ... 0,7
die zuvor mit
5 Teilen Wasser 5
verdünnt wurden. Sobald die Lösung des entstandenen Niederschlags nach kräftigem Umschütteln eingetreten ist, fügt man hinzu
25 Teile Zimtwasser 25
10 Teile Weingeist 10
5 Teile Cognac 5
und verdünnt die Mischung mit so viel Wasser, dafs
das Gesamtgewicht 100 Teile beträgt 100

Wird zu dieser Vorschrift der offizinelle Liquor Ferri oxychlorati verwendet, so erzielt man meistens eine stark trübe Mischung, die bei längerem Stehen einen braunen Absatz bildet, so dafs sie bei der Abgabe umgeschüttelt werden mufs. Verwendet man aber eine dialysierte Eisenoxychloridlösung, so gewinnt man in der Regel eine fast klare Flüssigkeit, die der nach der ersten Vorschrift bereiteten Eisenalbuminatlösung ungemein ähnlich ist. Wegen der schwankenden Zusammensetzung des dialysierten Eisens konnte sich jedoch die Aufnahme einer Vorschrift nach dem Muster der an zweiter Stelle angegebenen weniger empfehlen, obgleich man sich, im Besitze eines passenden Eisenoxychlorids, nach derselben leichter und kurzer Hand ein brauchbares Eisenalbuminat bereiten kann.

Die Indifferenz des Präparats gegen Ammoniak ist ein passendes Kriterium für seine gute Beschaffenheit. Eine nicht ganz gelungene Eisenalbuminatlösung zerlegt sich häufig erst nach einiger Zeit durch Abscheidung des Eisenalbuminats, hält aber vom ersten Augenblick an einen Ammoniakzusatz nicht unzersetzt aus.

Liquor Ferri peptonati.

Eisenpeptonatlösung.

Zehn Teile trockenes Eiweifs 10
werden in
Tausend Teilen Wasser 1000
gelöst und nach Zugabe von
Fünfzehn Teilen Salzsäure 15
und
Einem halben Teile Pepsin 0,5
zwölf Stunden bei 40° digeriert. Die Mischung wird mit Natronlauge genau neutralisiert, der etwa entstandene Niederschlag abgetrennt und die Flüssigkeit mit einer Mischung aus
Hundertundzwanzig Teilen Eisenoxychloridflüssigkeit . 120
und
Tausend Teilen Wasser 1000
versetzt. Durch vorsichtigen Zusatz sehr verdünnter Natronlauge wird genaue Neutralität hergestellt, der entstandene Niederschlag durch Absetzen und Auswaschen gereinigt, auf einem angefeuchteten leinenen Tuche gesammelt und nach dem Abtropfen in einer Porzellanschale mit
Ein und einem halben Teile Salzsäure 1,5
vermischt. Nachdem durch Erwärmung Lösung erzielt, wird die Flüssigkeit mit
Hundert Teilen Cognac 100
und so viel Wasser versetzt, dafs das Gesamtgewicht
Tausend Teile beträgt 1000

Eine klare, rotbraune Flüssigkeit von schwach eisenartigem Geschmack und schwach saurer Reaktion, in 1000 Teilen nahezu 4 Teile Eisen enthaltend. Durch Erhitzen wie durch Zusatz von Weingeist trübt sie sich nicht; eine geringe Menge Ammoniak, sowie eine gröfsere Menge Salzsäure rufen Ausscheidungen hervor.

Mit 20 Teilen Wasser verdünnt darf sie weder durch Kaliumferrocyanid gebläut, noch durch Gerbsäure dunkel gefärbt werden.

Die Anfertigung vorstehenden Präparats beginnt mit der Überführung von Eiweifs in Pepton. Statt der 10 Teile trockenen Eiweifses kann man auch die entsprechende Menge frischen Eiweifses anwenden, nachdem man durch einen vorläufigen Versuch den Gehalt des letzteren festgestellt. In der Regel entsprechen 75 Teile frisches Eiweifs 10 Teilen trockenem.

In betreff der genauen Neutralisierung der mit dem Eisenoxychlorid gemischten Peptonlösung gilt dasselbe, was beim Eisenalbuminat zur Erläuterung mitgeteilt wurde.

Ist man im Besitz eines kochsalzfreien, neutralen, trockenen Peptons, so läfst sich die Eisenpeptonlösung auch nach folgender Vorschrift durch einfache Mischung darstellen:

10 Teile Pepton 10
werden in
300 Teilen Wasser 300
gelöst und mit einer Mischung aus
120 Teilen Eisenoxychloridflüssigkeit 120
und
300 Teilen Wasser 300
versetzt; darauf werden
100 Teile Cognac 100
zugesetzt und die klare Flüssigkeit mit Wasser
auf 1000 Teile verdünnt 1000

Auch kann man durch Abdampfen der nach obiger Vorschrift gewonnenen Eisenpeptonlösung vor dem Zusatz des Cognacs trockenes Eisenpeptonat (Ferrum peptonatum) darstellen, indem man die klare Lösung im Wasserbade zur Syrupdicke eindampft, darauf auf flachen Tellern oder Glasplatten in dünner Schicht ausstreicht und bei 20 bis 30° völlig austrocknet. Dieses trockene Eisenpeptonat erscheint in glänzend braunen, durchsichtigen Schüppchen, die sich in (warmem) Wasser klar lösen. Die in der Vorschrift angegebene Menge Eisenpeptonatlösung liefert etwa 16 Teile trocknes Peptonat. Beim Veräschern hinterläfst dasselbe ca. 36 Proz. Eisenoxyd, was einem Gehalte von 25 Proz. Eisen entspricht.

Dieses trockene Eisenpeptonat kann nun jederzeit zur schnellen Bereitung der Lösung dienen, und zwar nach folgender Vorschrift:

16 Teile Eisenpeptonat 16
werden mittelst Erwärmens in
100 Teilen Wasser gelöst 100
darauf mit
100 Teilen Cognac 100
versetzt und mit Wasser auf
1000 Teile verdünnt 1000

Eine Aromatisierung der Eisenpeptonatlösung kann durch Zusatz von $1/2$ bis 1 Proz. Tinctura aromatica oder Tinctura Aurantii geschehen.

Semen Strophanthi.

Strophanthussamen.

Vermutlich von Strophanthus hispidus *DC.* und Strophanthus Kombé *Oliver.* Leichte, bis über 15 mm lange und bis 5 mm

breite, flach lanzettliche Samen, besetzt mit einfachen, weichen, weifslich, gelblich bis grünlich, vereinzelt auch bräunlich schimmernden Haaren, am oberen Ende zugespitzt und beschopft. Nach dem Einweichen in Wasser läfst sich die behaarte Samenschale abziehen, deren durchscheinendes Gewebe von sehr feinen Spiralgefäfsen durchzogen ist. Der rein weifse Keim zeigt an der Spitze das kurze Würzelschen; die beiden flach aneinanderliegenden, netzaderigen Keimblättchen stecken samt dem Würzelchen in dem leicht ablösbaren häutigen Endosperm.

In der bräunlichen, sehr bitteren Abkochung des Samens (1 = 10) wird nach dem Erkalten weder durch volumetrische Jodlösung, noch durch eine Auflösung von 0,332 g Kaliumjodid und 0,454 g Quecksilberjodid in 100 g Wasser, noch durch Eisenchloridflüssigkeit ein Niederschlag oder eine Farbenveränderung hervorgerufen.

Vorsichtig aufzubewahren.

Tinctura Strophanti.

Strophanthustinktur.

Zu bereiten aus

Einem Teile Strophanthussamen 1

mit

Zehn Teilen verdünnten Weingeistes 10

Eine Tinktur von gelber Farbe und sehr bitterem Geschmack.

Vorsichtig aufzubewahren.

Vinum Condurango.

Condurangowein.

Ein Teil feinst zerschnittener Condurangorinde 1

wird mit

Zehn Teilen Xereswein 10

8 Tage mazerirt, dann ausgeprefst. Die Kolatur wird filtriert.

Klar und von gelbroter Farbe, besonders beim Erwärmen stark nach Condurangorinde riechend.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Über die Produkte der Einwirkung von rotem Quecksilberoxyd und Barytwasser auf Glukose berichtet A. Herzfeld. Derselbe hatte bereits früher in Gemeinschaft mit Börnstein gefunden, dafs Laevulose unter diesen Umständen ziemlich glatt zu Trioxybuttersäure und Glykolsäure oxydiert wird. Es stellte sich heraus, das die Oxydation der Glukose anders verläuft, es wird nämlich bei der Oxydation der Glukose mit rotem Quecksilberoxyd neben Glykolsäure und Ameisensäure vorwiegend Glukonsäure gebildet, neben welcher andere höheratomige, wie z. B. Trioxybuttersäure und Glycerinsäure nicht nachzuweisen waren. *(Liebig's Ann. d. Chem. 245, p. 27.)*

Einiges über Salpetrigsäureanhydrid, Salpetersalpetrigsäureanhydrid und Nitrosylchlorid. A. Geuther teilt einige neue Beobachtungen mit. Das spez. Gewicht des flüssigen Salpetrigsäureanhydrids beträgt bei — 8° 1,4640, bei — 4° 1,4555, bei 0° 1,4490, bei + 2° 1,4470. Bei + 3,5° beginnt es zu sieden. Salpetrigsäureanhydrid N_2O_3 besteht nur nur in flüssigem Zustande, beim Übergang in den Dampfzustand zerfällt es, wie bereits Luck beobachtet hat, in Untersalpetersäure und Stickoxyd.

Das durch trockenes Erhitzen von Bleinitrat erhaltene und durch Rektifikation gereinigte Salpetrigsäuresalpetersäureanhydrid (Untersalpetersäure) besafs den konstanten Siedepunkt von + 26°, welchen bereits Gay-Lussac angegeben hat. Das spez. Gewicht desselben betrug bei — 5° 1,5035, bei 0° 1,4935, bei + 5° 1,4880, bei + 10° 1,4770 und bei + 15° 1,4740.

Nitrosylchlorid. Neben dem Nitrosylchlorid NOCl sollte auch das Nitrylchlorid NO_2Cl bestehen. Geuther erwartete, wenn überhaupt sicher dessen Bildung bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf flüssige Untersalpetersäure nach der Gleichung: $NO_2 . O . NO + PCl_5 = NO_2Cl + NOCl + POCl_3$. Der Versuch wurde ausgeführt, indem man die flüssige Untersalpetersäure langsam auf Phosphorpentachlorid tropfen liefs, welches sich in einem Cylinder befand und auf — 18° abgekühlt war. Der sich entwickelnde rotgelbe Dampf wurde in einen auf — 20° abgekühlten Cylinder geleitet, wo er sich zu einer roten Flüssigkeit verdichtete, welche mit einem Überschufs von PCl_5 rektifiziert wurde und sich als Nitrosylchlorid NOCl erwies. Die Existenz eines Nitrylchlorids NO_2Cl erscheint demnach sehr unwahrscheinlich.

Das spez. Gewicht des flüssigen Nitrosylchlorids wurde gefunden bei — 18° zu 1,4330 und bei — 12° zu 1,4165. *(Liebig's Ann. d. Chem. 245, p. 96.)*

A. Geuther berichtet ferner über die **Einwirkung von Silbernitrit auf Jodbenzol.** Die Leichtigkeit, mit welcher Wasserstoff in aromatischen Verbindungen durch die Nitrogruppe ersetzt, liefs vermuten, es könnte durch Wechselwirkung von Jodbenzol auf Silbernitrit Nitrobenzol gebildet werden. Es findet jedoch eine Reaktion zwischen beiden bei einer Temperatur, bei welcher das Silbernitrit noch unverändert bleibt, nicht statt. Die Einwirkung erfolgt vielmehr erst bei einer Temperatur — im geschlossenen Rohre bei 145 bis 150° —, bei welcher das Silbernitrit in Silber und N_2O_4 sich zu zersetzen beginnt. Als Reaktionsprodukt wird

Trinitrophenol oder Pikrinsäure, untermischt mit etwas Dinitrophenol, erhalten. N_2O_4 bildet unter Reduktion zu Stickoxyd zunächst Mononitrophenol, welches dann durch weitere Einwirkung des roten Dampfes in Di- und schliefslich in Trinitrophenol übergeführt wird. *(Liebig's Ann. d. Chem. 245, p. 99.)*

Liebreich's „toter Raum“ bei chemischen Reaktionen. Auf der Naturforscherversammlung in Berlin machte Liebreich die überraschende Mitteilung, es sei ihm gelungen nachzuweisen, dafs nicht in allen Teilen einer völlig homogenen Reaktionsmischung die Reaktion immer gleichmäfsig verlaufe, sondern dafs bei einigen Reaktionen ein Teil der Mischung sich der Umsetzung zeitlich oder gar dauernd entziehe. Diesen Teil der Mischung nannte Liebreich den „toten Raum“ und stellte folgende Sätze auf:

1. In Flüssigkeiten wird der Raum der chemischen Reaktion durch eine reaktionslose Zone (den toten Raum) begrenzt, und zwar da, wo die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung oder von der Luft durch eine feine Membran getrennt ist;
2. in engen Röhren tritt die Reaktion langsamer ein als in weiten Röhren;
3. Kapillarräume sind imstande, chemische Reaktionen vollkommen aufzuheben.

Den experimentellen Beweis für seine Angaben wollte Liebreich mit Hilfe zweier Reaktionen führen: a) der Umsetzung zwischen Chloralhydrat und Natriumcarbonat zu Chloroform und ameisensaurem Natrium, b) der Jodausscheidung bei Einwirkung überschüssiger Jodsäure auf schweflige Säure.

R. Gartenmeister zeigt nun aber, dafs die Liebreich'schen Beobachtungen leicht zu erklären sind. Zu a). Mischt man gleiche Volume einer 20 proz. Chloralhydratlösung und einer 14 proz. Lösung von wasserfreiem Natriumcarbonat, so tritt bei Zimmertemperatur die Chloroformausscheidung in etwa 5 Minuten ein. Wird die Mischung so weit in ein mit Kork zu verschliefsendes Reagensglas gefüllt, dafs zwischen Flüssigkeitsoberfläche ein Abstand von einigen — höchstens zehn — Millimetern bleibt und nun das Reagensglas mit dem Boden nach oben aufgestellt, so bemerkt man nach Verlauf der angegebenen Zeit eine plötzlich auftretende nebelartige Ausscheidung von Chloroform. Jedoch bleiben die der Oberfläche zunächst gelegenen Schichten vorerst völlig klar. Nach einiger Zeit aber bemerkt man, dafs die klare Zone immer kleiner und kleiner wird, bis sie schliefslich ganz verschwindet und die Flüssigkeit dann überall trübe ist und bleibt. Gartenmeister erklärt diese Erscheinung dahin, dafs die Reaktion nicht plötzlich, sondern allmählich vor sich geht. Das Chloroform bleibt zunächst in der Flüssigkeit gelöst, bis diese den möglichen Grad von Übersättigung erreicht hat. Wird letzterer überschritten, so scheidet sich plötzlich eine sichtbare Menge Chloroform aus.

In den obersten Schichten der Flüssigkeit finden neben der chemischen Reaktion zwei physikalische Vorgänge statt. Von der Oberfläche aus verdunstet Chloroform und nach der Oberfläche gelangt Chloroform durch Diffusion aus den tieferen Schichten. Von der Oberfläche aus nimmt der Gehalt der tieferen Schichten an Chloroform zu, bis er den Sättigungsgrad erreicht. An dieser Stelle beginnt dann die Ausscheidung des Chloroforms. Die Verdunstung an der Oberfläche nimmt in demselben Mafse ab, als die über der Oberfläche der Flüssigkeit befindliche Luft mit Chloroformgas erfüllt wird, und hört auf, wenn der Sättigungs-

grad erreicht ist, zugleich verschwindet auch der Sättigung der Flüssigkeit entsprechend die immer kleiner werdende klare Flüssigkeitsschicht.

Dafs auch in dem klar bleibenden Teile der Mischung thatsächlich Chloroform entsteht, beweist direkt folgender Versuch: Giebt man die auf das doppelte Volumen verdünnte Mischung der Chloralhydrat- und der Natriumcarbonatlösung in einige Höhe von 2 mm in weites Gefäfs mit möglichst ebenem Boden und verschliefst dasselbe, so bleibt die gesamte Flüssigkeit dauernd klar. Die Bildung des Chloroforms läfst sich jedoch nach halbstündigem Stehen durch den Geruch deutlich erkennen.

Auch in Kapillarröhren konnte unter dem Mikroskop deutlich die Bildung von Chloroform beobachtet werden.

Zu b) Mischt man 10 ccm einer Jodsäurelösung von 0,25 mg Jodsäure pro Cubikcentimeter Wassers oder 50 proz. Glycerins mit 3 ccm wässriger schwefliger Säure, welche im Cubikcentimeter 0,8 mg SO_2 enthält, so scheidet sich nach Verlauf von etwa 5 Minuten Jod aus, welches besser nach Zusatz von Stärkelösung erkannt wird.

Wurde eine vertikal stehende Glasröhre von 4 mm lichter Weite durch Aufsaugen und nachherigem Verschlufs mittelst Gummischlauch und Quetschhahn mit der Mischung, welche sich als Sperrflüssigkeit in einem weiteren Glascylinder befand, zur Hälfte gefüllt, so zeigte sich nach Liebreich die Färbung zuerst in der Axe des einen Cylinders als feiner blauer Faden. Gartenmeister konnte diese Erscheinung nicht wahrnehmen. Er beobachtete eine gleichzeitige Färbung der gesamten Flüssigkeit mit Ausnahme der obersten Schichten in der engen Röhre welche sich mehrere Minuten später färbten, wobei Verdunstung und Diffusion dieselbe Rolle spielen, wie bei der Chloralreaktion.

Läfst man die Reaktion in einem offenen Cylinder vor sich gehen, so erscheint der „tote Raum" nicht. *(Liebig's Ann. d. Chem. 245, p. 230.)*

Aktiver Sauerstoff in lebendem Gewebe. C. Wurster wendet sich gegen die von Th. Bokorny ausgesprochenen Zweifel an der Anwesenheit gröfserer Mengen von Wasserstoffsuperoxyd in Pflanzensäften. Er hat in Hunderten von Pflanzen eine oxydierende Substanz aufgefunden, welche nur salpetrige Säure oder Wasserstoffsuperoxyd sein kann. Da sich nun aber salpetrige Säure niemals in den Pflanzensäften nachweisen liefs, so kann die oxydierende Substanz den Reaktionen gemäfs nur Wasserstoffsuperoxyd gewesen sein. Unter anderem geht dies auch daraus hervor, dafs die oxydierende Kraft in wenigen Minuten verschwindet, wenn die chlorophyllhaltige Pflanze zerrieben wird, der oxydierende Saft mit dem Chlorophyll in Berührung kommt. *(Ber. d. d. chem. Gesellschaft 21, p. 1525.)*

Über die Einwirkung von Methyl- und Äthylamin auf Salicylaldehyd berichten M. Dennstedt und J. Zimmermann. Es entstehen dabei unter Austritt eines Moleküls Wasser die Kondensationsprodukte C_8H_9NO bezw. $C_9H_{11}NO$. Ersteres ist ein gelbes, bei 229° siedendes Öl, letzteres ebenfalls ein gelb gefärbtes, in Wasser unlösliches schweres Öl, welches bei 237° siedet. *(Ber. d. d. chem. Gesellschaft 21, p. 1553.)*

Gärung der Galaktose. Nach Pasteur, Lippmann und Tollens gärt Galaktose leicht; nach den Angaben von Kiliani, Koch und Herzfeld gärt sie dagegen nicht. B. Tollens und W. E. Stone haben nun mit einer von ihnen selbst dargestellten ganz reinen Galaktose Gärungsversuche angestellt und gefunden, dafs bei Zusatz passender Hefenahrung auch die reinste Galaktose mit Bierhefe völlig vergärt. *(Ber. d. d. chem. Gesellschaft 21, p. 1572.)*

Die Einwirkung des Pyridins auf Metallsalze studierte Wilh. Lang. Während aus den wässrigen Lösungen von Ferrichlorid, Ferrosulfat,

Aluminiumsulfat, Chromichlorid und -Sulfat durch Pyridin das Metall als Hydroxyd gefällt wird, bildet die Mehrzahl der übrigen Metallsalze mit Pyridin Doppelverbindungen. Von den vom Verfasser dargestellten Metallpyridinsalzen seien einige erwähnt.

Zinkchloridpyridin $ZnCl_2 . 2C_5H_5N$ scheidet sich als voluminöser weifser Niederschlag aus und krystallisiert aus siedendem pyridinhaltigem Wasser beim Erkalten in langen, weifsen, seideglänzenden Nadeln.

Das Chlorzink bildet ein einfaches Mittel, um denaturierten Spiritus vom Pyridin völlig zu befreien. Beim Destillieren geht der Alkohol vollkommen pyridinfrei über.

Kupferchloridpyridin $CuCl_2 . 2C_5H_5N$ krystallisiert in prachtvoll grünlich-blauen Nadeln.

Kupfersulfatpyridin $CuSO_4 . C_5H_5N + 3H_2O$ bildet blaue Nadeln, verliert bei 100° sein Krystallwasser und wird hellgrün, bei 150 bis 160° das Pyridin und stellt dann wasserfreies weifses Kupfersulfat dar. *(Ber. d. d. chem. Gesellschaft 21, p. 1578.)*

Über Zinkoxydnatron. Beim Auflösen von Zinkhydroxyd in überschüssiger Kali- oder Natronlauge bilden sich nach allgemeiner Annahme Zinkalkalien, über deren Zusammensetzung bisher nichts Authentisches bekannt war. Schüttelt man nach A. M. Corney und C. Loring Jackson eine Lösung von Zink oder Zinkoxyd in starker Natronlauge mit Alkohol, so trennt sich die Mischung beim Stehen in eine schwerere wässerige und eine leichtere alkoholische Schicht. Ist erstere zwei- bis dreimal mit Alkohol behandelt, so erstarrt sie zu einer unterhalb 100° schmelzenden krystallinischen Substanz. Die alkoholische Waschflüssigkeit setzt beim Stehen weifse, glänzende Nadeln der Zusammensetzung $(NaOH . ZnO)_2 + 7H_2O$ ab, welche bei 300° noch nicht schmelzen. Die krystallinische Masse wurde bis jetzt noch nicht in völlig reinem, zur Analyse geeignetem Zustande erhalten, scheint jedoch von der Verbindung $(NaOH . ZnO)_2 + 7H_2O$ nur durch einen höheren Krystallwassergehalt unterschieden zu sein. *(Ber. d. d. chem. Gesellschaft 21, p. 1589.)*

Ein Heilwasser, welches unter Umständen den Patienten jeder weiteren Sorge um seine Gesundheit entheben kann, scheint das **Roncegnowasser** zu sein. Nach der Untersuchung von M. Gläser und W. Kalmann enthält das Heilwasser des Bades Roncegno in Südtyrol im Liter 0,2592 g arsensaures Natrium (Na_3AsO_4), im ganzen im Liter 7,921 g feste Stoffe, wovon 3,089 g auf Ferrisulfat entfallen, welchem bedeutenden Eisenoxydgehalt entsprechend das Wasser gelb gefärbt ist. *(Ber. d. d. chem. Gesellschaft 21, p. 1637.)*

Thioderivate der Antimonsäure. Es sind zwar mehrere Thioderivate der Phosphorsäure und der Arsensäure bekannt, jedoch gelang es bis jetzt nicht, sämtliche Glieder der Reihe vom ungeschwefelten bis zum völlig geschwefelten darzustellen. W. Feit und K. Kubierschky versuchten nun, ob dies bei der Antimonsäure gelingen würde. Die vielen zur Darstellung des einen oder anderen Schwefelsubstitutionsproduktes eingeschlagenen Wege führten aber stets zu der schon bekannten Reihe der Tetrathionate. Es scheint aus den Versuchen der Verfasser hervorzugehen, dafs Thioderivate, welche weniger als vier Atome Sauerstoff durch Schwefel ersetzt haben, in wässeriger Lösung und bei mittlerer Temperatur nicht existenzfähig sind. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 1660.)*

Über Atropin und Hyoscyamin berichtet W. Will. In der Schering'schen Fabrik in Berlin wurde vor kurzem bei der Verarbeitung grofser Mengen von Belladonnawurzel die bemerkenswerte Erfahrung gemacht, dafs zunächst das Verhältnis der beiden isomeren Alkaloide Atropin und Hyoscyamin sehr wechselte mit der Art der Ver-

arbeitung der Wurzel, und zwar dafs man um so mehr Hyoscyamin und umso weniger Atropin erhielt, je sorgfältiger man arbeitete, ja dafs man aus einer richtig behandelten und sorgfältig extrahierten Belladonnawurzel nur Hyoscyamin bekam. Will's Versuche haben nun festgestellt, dafs sich in der That das Hyoscyamin auf verschiedene Weise leicht in Atropin überführen läfst und dafs die Bedingungen, unter welchen die Umwandlung erfolgt, wohl bei der Extraktion der Wurzel nach den in den Lehrbüchern empfohlenen Methoden eintreten können. (Die Priorität für den Nachweis der Umwandlung des Hyoscyamins in Atropin gebührt Prof. E. Schmidt, welcher bereits auf der Wiesbadener Naturforscherversammlung darüber berichtete, was Will übersehen zu haben scheint. Anm. d. Ref.) Erhitzt man z. B. Hyoscyamin in einem mit der Wasserpumpe ausgepumpten Glaskolben 5 Stunden lang im Kochsalzbade auf 109—110°, so erstarrt die geschmolzene Base nach Beendigung des Versuchs zu einer krystallisierten Masse, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose, glänzende Nadeln von Atropin darstellt, die bei 115—116° schmelzen. Auch bei gewöhnlicher Temperatur läfst sich das Hyoscyamin in Atropin umwandeln, wenn man eine alkoholische Lösung des ersteren mit etwas Natronlauge versetzt. Ein Gramm Hyoscyamin in 10proz. alkoholischer Lösung wird durch einen Tropfen Natronlauge in zwei Stunden vollständig in Atropin umgewandelt. Verdunstet man die Lösung und behandelt zur Entfernung des Natrons den Krystallbrei mit etwas Wasser, so hinterbleibt auf dem Filter reines, bei 115—116° schmelzendes Atropin. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 1717.)*

Acetonchloroform. Schon bei der Entdeckung dieses Additionsproduktes aus Chloroform und Aceton bemerkte Willgerodt, dafs es zunächst in Form eines Öles auftritt, welchen Aggregatzustand es verläfst, wenn es direkt oder indirekt mit Wasser in Berührung kommt. Einmal fest gewordenes Acetonchloroform ist nicht wieder bleibend zu verflüssigen. C. Willgerodt und A. Geniefser haben bei weiterem Studium des Acetonchloroforms nunmehr gefunden, dafs das flüssige und das feste Produkt isomere Verbindungen sind. Das feste Acetonchloroform ist das Trichlorid der Oxyisobuttersäure, also $(CH_3)_2\,C(OH).CCl_3$, während das flüssige keine Hydroxy- sondern sehr wahrscheinlich eine Chloroxyverbindung $CHCl_2.C(CH_3)_2.OCl$ ist.

Das flüssige Acetonchloroform ist frisch bereitet eine farblose ölige, bei 170° siedende und sehr lichtempfindliche Flüssigkeit, welche vor Feuchtigkeit geschützt flüssig bleibt und blaues Lackmuspapier rötet.

Das feste Acetonchloroform dagegen reagiert neutral. Unter Einwirkung von Wasser geht die flüssige Verbindung in die isomere feste über nach folgender molekularen Umlagerung:

$$2(CH_3)_2C\!<\!{}^{OCl}_{CHCl_2} + \text{Wasser} = 2(CH_3)_2C\!<\!{}^{OH}_{CCl_3} + H_2O.$$

Es krystallisiert mit $^1/_2$ Mol. Wasser oder mit 1 Mol. H_2O auf 2 Mol. festes Acetonchloroform. *(Journ. f. prakt. Chem. 37, p. 361.)*

Einen Beitrag zur Härtebestimmung des Wassers veröffentlicht E. v. Cochenhausen. Bei der allgemein üblichen Clark'schen Methode verwendet man zur Herstellung der Seifenlösung in der erforderlichen Konzentration eine Lösung von Chlorcalcium oder Chlorbaryum, welche eine 0,120 g CaO äquivalente Menge Erdalkalisalze in 1 Ltr. enthält, also 12° Härte besitzt. Man verwendet also Salze, von denen das eine nur selten, das andere jedoch niemals in einem natürlichen Wasser vorkommt. Verfasser empfiehlt deshalb zur Titerstellung eine Lösung von Gyps, welcher sich fast in jedem Wasser bereits vorfindet, oder in welchen der

größte Teil der in einem natürlichen Wasser vorhandenen Kalksalze leicht umgewandelt werden kann. Die Herstellung einer Gypslösung von bestimmter Konzentration gelingt sehr einfach in folgender Weise:

100 ccm Kalkwasser enthalten je nach der Temperatur (0 bis 30°) 0,1381 g bis 0,1162 g CaO. Durch Zusetzen von titrierter Schwefelsäure (Lackmus als Indikator) zu einer beliebigen Menge klaren Kalkwassers kann man in wenigen Augenblicken die Menge Kalk ermitteln, welche in dem Kalkwasser vorhanden war, und erhält dabei gleichzeitig eine Lösung von Calciumsulfat von bekanntem Gehalte, welche man dann mit Wasser so weit verdünnt, dafs sie 12° Härte hat. Enthielt z. B. die angewandte Menge Kalkwasser 0,1335 g CaO, so spült man die beim Titrieren erhaltene Flüssigkeit in eine 200 ccm-Flasche, füllt bis zur Marke auf und verdünnt dann 180 ccm dieser Lösung auf 1000 ccm. *(Journ. prakt. Chem. 37, p. 413.)*

Zur Kenntnis des Schellacks bringen R. Benedikt und E. Ehrlich verschiedene interessante Beobachtungen. Ein grofser Teil des Schellacks wird beim Behandeln mit verdünnten Alkalien in eine balsamähnliche Masse, von den Verfassern flüssiger Schellack genannt, verwandelt. Zur Darstellung des flüssigen Schellacks wird das Harz zunächst durch Kochen mit verdünnter Sodalösung vom Wachs befreit, dann 2 Stunden lang mit Natronlauge (auf 1 kg Schellack 300 g NaOH und 20 Ltr. Wasser) unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, worauf man erkalten läfst, mit Schwefelsäure ansäuert, mit Äther ausschüttelt und den Äther abdestilliert. Der Rückstand der ätherischen Lösung beträgt etwa 70 Proz. des in Arbeit genommenen Schellacks.

Durch Mischen von flüssigem mit festem Schellack kann man ein plastisches Harz von jedem gewünschten Grade von Weichheit darstellen. Der plastische Schellack bleibt, wenn er säurefrei ist, sehr lange weich und beginnt erst nach Monaten an der Oberfläche allmählich zu erhärten.

Zur Reinigung des flüssigen Schellacks, wie er oben als Rohprodukt erhalten wurde, wird derselbe mit 6 Teilen 70proz. Weingeistes und überschüssiger gebrannter Magnesia längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, dann in einem gröfseren Gefäfse mit dem gleichen Volumen heifsen Wassers versetzt und mittelst eingeleiteten Wasserdampfes so lange im Sieden erhalten, bis der Alkohol verdunstet ist. Dann wird filtriert, der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat mit Salzsäure nur noch eine schwache Trübung gibt, und dann der Rückstand nochmals auf dieselbe Weise extrahiert. Das Filtrat enthält sodann den gesamten flüssigen Schellack in Form reinen Magnesiasalzes. Der Rückstand besteht aus überschüssiger Magnesia und dem Magnesiasalz eines Harzes, welches sich bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure in nicht weiter untersuchten dunkelgefärbten, schmierigen Massen ausscheidet.

Aus der harzsauren Magnesia wird der reine flüssige Schellack durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther gewonnen. Der nach Verdunsten des Äthers bei 100° getrocknete flüssige Schellack ist dickflüssig und zähe, läfst sich zu Fäden ausziehen und wird auf dem Wasserbade dünnflüssig. Er hat die Zusammensetzung $C_{46}H_{72}O_{12}$. Die Erdalkalisalze des flüssigen Schellacks sind in kaltem Wasser in jedem Verhältnisse löslich, fallen jedoch beim Kochen als zähe, am Boden haftende Flüssigkeiten aus, die sich beim Erkalten wieder vollständig lösen.

Bei der Oxydation des vom Wachs befreiten Schellackharzes mit Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung erhielten die Verfasser eine reichliche Ausbeute an Azelaïnsäure. *(Monatsh. f. Chem. 9, p. 157.)*

Trocknende Ölsäuren. Bei seinen Untersuchungen auf diesem Gebiete kommt K. Hazura hinsichtlich der flüssigen Fettsäure des Leinöls zu folgenden Ergebnissen: 1. Die flüssige Fettsäure des Leinöls enthält etwa 80 Proz. Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ und Isolinolensäure $C_{18}H_{30}O_2$, ferner Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ und geringe Mengen Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$. 2. Verdünnte alkalische Lösungen der flüssigen Fettsäure des Leinöls geben bei der Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung: Dioxystearinsäure $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$, Sativinsäure oder Tetraoxystearinsäure $C_{18}H_{32}(OH)_4O_2$, Linusinsäure und Isolinusinsäure, beide von der Formel $C_{18}H_{30}(OH)_6O_2$; ferner geringe Mengen von Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$ und andere niedere Fettsäuren.

Bei der Oxydation konzentrierter Lösungen entsteht durch Spaltung als Hauptprodukt Azelaïnsäure neben anderen niederen Fettsäuren.

3. Bei der Bromierung der Leinölsäure entsteht Ölsäuredibromid $C_{18}H_{34}O_2Br_2$, Linolsäuretetrabromid $C_{18}H_{32}O_2Br_4$, Linolen- und Isolinolensäurehexabromid $C_{18}H_{30}O_2Br_6$. *(Monatsh. f. Chemie 9, p. 180.)*

Eine weitere Arbeit auf demselben Gebiete, die Verfasser gemeinschaftlich mit A. Grüſsner ausgeführt hat, führte zu folgenden Resultaten: 1. Die flüssigen Fettsäuren des Hanföls, Mohnöls, Nuſsöls und Cottonöls sind nicht einheitliche Körper, sondern Gemenge ungesättigter Fettsäuren. 2. Die flüssige Fettsäure des Hanföls besteht der Hauptmenge nach aus Linolsäure und geringen Mengen von Linolen- und Isolinolensäure und Ölsäure. 3. Die flüssige Fettsäure des Nuſsöls besteht hauptsächlich aus Linolsäure und geringen Mengen von Linolen-, Isolinolen- und Ölsäure. 4. Die flüssige Fettsäure des Mohnöls besteht in der Hauptmenge aus Linolsäure, bedeutenderen Mengen Ölsäure und sehr geringen Mengen von Linolen- und Isolinolensäure. 5. Die flüssige Fettsäure des Cottonöls enthält nur Linolsäure und Ölsäure, und zwar etwa zu $^2/_3$ die erstere. *(Monatsh. f. Chemie 9, p. 198.)*

Eine neue Bestimmungsmethode des Mangans veröffentlicht Leop. Schneider. Dieselbe beruht darauf, daſs Wismuttetraoxyd bei Gegenwart gröſserer Mengen Salpetersäure die Manganoxydulsalze schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch und vollkommen zu Übermangansäure oxydiert, welche dann mit Wasserstoffsuperoxyd titriert werden kann. Bezüglich der Details der Methode, welche besonders zur Bestimmung des Mangans im Stahl, in Eisen, Spiegeleisen, Ferromanganen etc. dienen soll, sei auf die Originalabhandlung verwiesen. *(Monatsh. f. Chem. 9, p. 242.)*

Über ein Fett aus dem Samen von Calophyllum Inophyllum berichtet L. van Itallie. Cal. Inophyllum ist ein hoher, zu den Clusiaceen gehörender Baum auf Java, Celebes und den Molukken. Die weiſsen Blüten desselben sind wohlriechend und werden von den eingeborenen Frauen im Haar getragen. Die Früchte sind kugelrund und haben durchschnittlich ein Gewicht von 6,5 g. Sie geben beim Ausziehen mit Petroleumäther 72 Proz. fettes Öl. Dasselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur butterweich; es hat einen unangenehmen, an Foenum graecum erinnernden Geruch und eine grüne Farbe und schmilzt bei 30 bis 31⁰. Durch Kalilauge lieſs es sich sehr leicht verseifen; die aus der Seife abgeschiedenen Fettsäuren hatten einen Schmelzpunkt von 36,5⁰, während ihr Erstarrungspunkt zwischen 30 und 31⁰ lag.

Die Säurezahl des Fettes betrug 77,3; die Probe nach Köttstorfer ergab 199,93 mg KOH, also nach Abzug der 77,3 noch 122,63 mg. Die Hübl'sche Jodzahl war 62,3. *(Nieuw. Tijdschr. voor de Pharm. in Nederland 2, p. 187.)* C. J.

Vom Auslande.

Ammoniakgewinnung aus atmosphär. Stickstoff. M. E. Buchanan berichtet über ein Verfahren, nach welchem als Zwischenprodukte zunächst Cyanverbindungen entstehen, die dann in Ammoniak übergeführt werden. Luft und Wasserdampf werden in einem Ofen über weifsglühende Kohlen geleitet und hierdurch ein stickstoffreicher Gasstrom erzeugt, derselbe gelangt in eine weifsglühende Retorte und trifft dort mit Kohlenpulver und Alkali zusammen. Der Stickstoff bildet dort mit Cyan und dem Alkali Cyanide und Cyanate, die durch den Wasserdampf in Ammoniak, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserstoff zerlegt werden. Das Alkali wird dadurch wieder in Freiheit gesetzt und kann wieder mit neuen Stickstoffmengen in Verbindung treten. Die gasförmigen Produkte gelangen unter Druck in eine Kammer, in der dann das Ammoniak von den anderen gasförmigen Stoffen getrennt und gereinigt wird. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 931, p. 915.)*

Saccharinnachweis in Wein. Der intensiv süfse Geschmack sowie die gährungswidrigen Eigenschaften des Saccharins dürften dasselbe als Weinversüfsungsmittel vorteilhafte Verwendung finden lassen. Zum Nachweis des Saccharins in Weinen berichtet M. E. Buchanan über ein Verfahren, das sich auf den Übergang des Saccharins in Salicylsäure beim Schmelzen mit Ätzalkalien gründet. Etwa 100 ccm des zu prüfenden Weines werden nach vorheriger Ansäuerung mit H_2SO_4 zwei- bis dreimal mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Schicht abgesondert, mit einigen Kubikcentimetern Natronlauge versetzt und zur Trockne gebracht. Der trockne Rückstand wird in einem Luftbade eine halbe Stunde lang auf 250° C. erhitzt, dann in Wasser gelöst und mit H_2SO_4 die gebildete Salicylsäure in Freiheit gesetzt. Dieselbe wird mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten des Äthers mit Eisenchlorid nachgewiesen. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 931, p. 915.)*

Einige ostindische Ersatzmittel für Gummi arabicum sind von A. Mander einer genaueren Untersuchung unterworfen worden. Dieselben kommen unter den Namen: Glassy Amrad, East India Amrad, Pale Amrad, Oomra Whatti und Ghatti in gröfseren Mengen in den Handel. Ersteres stellt blafsgelbe bis dunkelbraune, rundliche, schwachglänzende Stücke dar, die mit drei Teilen Wasser eine geschmacklose, gelbe bis braune, nicht gelatinöse, aber sehr gut klebende Lösung geben.

East India Amrad besteht aus mehreckigen, kleinen, rötlich gefärbten und durchscheinenden Stücken, und gibt mit Wasser einen weniger gut klebenden, dunkelgelben bis braunen Schleim. Pale Amrad gleicht mehr den Akaziagummisorten und kommt in kleinen, eckigen, mehr oder weniger rissigen, oft opalisierenden Stückchen im Handel vor und liefert einen leicht flüssigen, gelblichen bis bräunlichen Schleim.

Noch dunklere, unregelmäfsig geformte, innen klare, aufsen schmutzige Stücke von rötlicher bis blafsgelber Farbe bildet Oomra Whatti. Alle diese Sorten können natürlich nur für gewerbliche Zwecke Verwendung finden, während Ghatti auch zu pharmaceutischen Zwecken brauchbar sein soll. Letzteres besteht aus farblosen bis bräunlichgelben runden oder wurmförmigen Stücken mit rauher, runzeliger Oberfläche. Das Innere derselben ist klar und durchsichtig; mit Wasser (1 : 3) liefern sie eine halbfeste, sehr stark klebende Masse, mit Öl schöne und haltbare Emulsionen. Die Stammpflanzen dieser Gummisorten sind noch nicht genau bekannt; dafür genannt werden Feronia elephantum, Mangifera indica, Azadirachta indica, Terminalia bellerica und andere. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 929, p. 876.)*

Die Blätter von Adhatoda vasica, Nees., sind von David Hooper einer chemischen Prüfung unterworfen worden. Die Pflanze selbst, die in ganz Indien sehr häufig vorkommt, ist ein gewöhnlich 4 bis 8 Fufs hoher Strauch, der manchmal baumartig wird und dann eine Höhe von 20 Fufs erreichen kann; sie gehört zur Familie der Acanthaceen.

Die Blätter sind gestielt, gegenständig, elliptisch, an beiden Enden spitz, glatt oder schwach behaart. Die Blüten sind grofs, weifs mit braunen Punkten. Die Blätter haben mannigfache Verwendung gefunden, sowohl wegen eines gelben Farbstoffes als Farbmaterial, als auch in der Landwirthschaft als Dungmittel und Zerstörer gewisser besonders der Reiskultur schädlicher vegetabilischer Gebilde. Die getrockneten Blätter liefern ein hellgrünes Pulver von eigentümlichem scharfen Geruch und unangenehm bitterem Geschmack, woraus 34 Proz. rötlich braunes wässeriges Extrakt gewonnen werden kann.

Die Blätter haben auch ausgedehnte medizinische Verwendung gefunden als Expectorans und Antispasmodicum bei Auszehrung, Husten, chronischer Bronchitis und Asthma. Ihre Wirksamkeit verdanken sie einem Alkaloid, welches als weifse durchscheinende Krystalle aus ihnen erhalten werden kann. Dasselbe ist in Wasser mit alkalischer Reaktion löslich und wird aus seinen Lösungen durch Kaliumquecksilberjodid, Jod in Jodkaliumlösung, und durch Nefsler's Reagens ausgefällt. Hooper schlägt vor, das Alkaloid Vasicin zu nennen. Aufserdem enthalten die Blätter noch eine Säure, von Hooper Adhatodasäure genannt, an welche das Alkaloid in den Blättern gebunden sein soll. Diese Säure bildet wahrscheinlich das färbende Prinzip der Blätter; dieselbe kann aus ihrem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden, ist in Wasser und Alkohol löslich und gibt mit Eisenchlorid eine dunkel olivgrüne Färbung. Für kleinere Tiere sind die Adhatodablätter ein Gift, weshalb die Blätter auch, besonders in Indien, als wirksames Vertilgungsmittel schädlicher Insekten Verwendung finden dürften. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 928, p. 841.)*

Hieronyma alchornoides. Ein Exemplar dieser baumartigen Euphorbiacee wurde unlängst von Mr. J. H. Hart aus Trinidad an das Kew-Museum gesandt. Interessant sind an derselben die kalkartigen Ablagerungen, die sich in den Rissen und Spalten und auf der Oberfläche des Baumes finden, und die von den Eingeborenen kurzweg „Stein“ genannt werden. Eine Analyse dieser Ablagerungen ergab, dafs dieselben 85,81 Proz. Calciumcarbonat enthalten, was insofern merkwürdig ist, als eine Untersuchung des Bodens jener Gegend nur einen Kalkgehalt von 0,15 Proz. ergab, während Silicium, Thonerde und Eisenoxyd die hauptsächlichsten mineralischen Bestandteile des Bodens waren. *(Ann. Botanny, p. 361, durch Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 931, p. 903.)* *J. Sch.*

Eine neue Oxysäure des Schwefels wird wohl in nächster Zeit rein dargestellt werden, nachdem Villiers in der Sitzung der Pariser Société de Pharmacie am 2. Mai mitgeteilt hat, dafs es ihm gelungen sei, ein Salz derselben zu erhalten. Wenn man ein Glas, worin sich mit Wasser durchfeuchtete Krystalle von Natriumhyposulfit befinden, mit gasförmiger, schwefliger Säure füllt und verschliefst, so zeigt sich letztere nach einigen Tagen vollständig absorbiert und es wiederholt sich diese Absorption noch mehrmals in gleichen Zeiträumen, wenn man jeweils wieder neue schweflige Säure zuführt. Findet keine weitere Aufnahme des Gases mehr statt, so zeigt sich das Natriumhyposulfit in zwei verschiedene krystallisierbare Salze umgewandelt, von denen das eine trithionsaures Natrium, das andere aber das Natriumsalz jener neuen Säure des Schwefels ist. Die Trennung der beiden Salze ist verhältnismäfsig leicht, da das

Natriumtrithionat, nicht aber das Salz der anderen Säure, an der Luft verwittert, sodafs man nur nach vollständigem Zerfallen des ersteren die unverändert gebliebenen Krystalle des letzteren sorgfältig aussuchen und dieselben umkrystallisieren mufs. Dieses Salz ist indifferent gegen Jod. Seine Säure konnte noch nicht isoliert werden und hofft man, dafs dieses besser mit ihrem Baryumsalz gelingen werde, welches in gleicher Weise, wie das Natriumsalz aus Baryumhyposulfit dargestellt werden soll, wobei jedoch die Absorption der schwefligen Säure noch sehr viel langsamer stattfindet. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 17, p. 535.)*

Der Stickstoffgehalt von Mineralwässern mag wohl zu der Zeit, in welcher die einzelnen Heilquellen in Aufnahme kamen, mangels geeigneter scharfer Methoden nicht so genau festgestellt worden sein, wie dieses heute geschieht, wo man von jedem Trinkwasser die Abwesenheit stickstoffhaltiger organischer Substanz und davon derivierender Nitrite, sowie des Ammoniaks verlangt. Wachsmuth hat daraufhin eine Reihe gut eingeführter Mineralwässer untersucht und dabei folgende Zahlen erhalten Es enthielten je 10 Millionen Teile

	Ammoniak		Gesamt	Calciumnitrit
	freies	organisches		
Apollinaris-Wasser	3	6	9	3,6
Karlsbader Mühlbrunnen	0	0	0	0
Emser Krähnchen	15	11	26	0—20
Friedrichshaller Wasser	31	10	41	1,1
Hunyadi-Janos	0	3	3	0
Püllnaer Wasser	4	3	7	0
Selterser Wasser	5	6	11	0—20
Spaer Wasser	4	1	5	0
Vichy, grande grille	5	5	10	Spuren
Regenwasser	38	0	38	„
Pumpwasser	3	0	3	4

Beide letztere Untersuchungsobjekte hat der Autor an seinem Wohnorte — Antwerpen — gesammelt. *(Journ. de Pharm. d'Anvers 1888, Juni, p. 241.)*

Ein neues Doppelcarbonat von Kalium und Natrium haben Hugouneng und Morel aus einer Lösung, welche neben den beiden obigen Carbonaten noch Kaliumjodid, Dinatriumphosphat und Chlornatrium enthielt, durch besondere Kunstgriffe erhalten. Damit besitzen wir jetzt drei solcher Doppelsalze, nämlich:

$$CO_3K_2, 6H_2O + CO_3Na_2, 6H_2O,$$
$$CO_3K_2, 6H_2O + 2(CO_3Na_2 . 6H_2O) \text{ und}$$
$$CO_3K_2, 6H_2O + 3(CO_3Na_2 . 6H_2O),$$

von denen das letzte das jetzt erst hergestellte ist. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 17, p. 560.)*

Zinksulfat mit freier Schwefelsäure wird dem Arzte, besonders dem Augenarzte, ein sehr unwillkommenes Medikament sein und doch denkt keine Pharmakopöe daran, jenes Salz auf einen Gehalt an freier Säure prüfen zu lassen, obgleich das Vorhandensein der letzteren durch einen bei der Fabrikation des Zinksulfats beliebten Kunstgriff sehr wahrscheinlich gemacht wird, welcher eben darin besteht, gegen das Ende des Einengens der Krystallisationslauge zur Verhinderung der Bildung von basischem Salz etwas freie Säure zuzusetzen. Da gleich anderen Schwermetallsulfaten auch das Zinksulfat in wässeriger Lösung Lackmus schon im Zustande vollständiger Neutralität an und für sich rötet, so verfährt Gille zum Nachweise freier Schwefelsäure in demselben auf folgende einfache Weise.

In 1proz. Lösung des Salzes wird ein mit Ammoniakflüssigkeit befeuchteter Glasstab etwas eingetaucht. Sofort entsteht eine starke Trübung an der Berührungsstelle infolge Ausscheidung von Zinkhydroxyd. Dieselbe verschwindet wieder beim Umschütteln oder Bewegen der Flüssigkeit, wenn das Zinksulfat freie Schwefelsäure enthielt, bleibt aber als sichtbare Trübung bestehen, wenn völlig neutrales Zinksalz vorlag. *(Journ. de Pharm. d'Anvers, 1888, Mai, p. 166.)*

Eine neue Bereitungsweise der Quecksilbersalbe wird wohl meistens von dem Praktiker mit einem Achselzucken abgefertigt, denn derartige Vorschläge sind schon zu hunderten gemacht und fast ausnahmlos unbrauchbar befunden worden. Was jetzt Jacquemaire bringt, ist etwas entschieden Neues. Er weist darauf hin, dafs man der Schwierigkeit des Quecksilbertötens durch Zusatz eines Körpers zu begegnen suchen müsse, welcher gleichzeitig auf das Fett und auf das Quecksilber mechanisch und chemisch einwirke, die in der Cohäsion, Dichte und Oberflächenspannung des letzteren liegenden Widerstände beseitige und so gewissermassen als Bindeglied zwischen jenen beiden Stoffen wirke. Diese Eigenschaft soll nun den Alkalimetallen in hohem Grade zukommen. Wenn man auf 1 Kilo schwach erwärmten und dadurch völlig getrockneten Quecksilbers 1 g Kalium oder Natrium wirft, so findet sofort unter Knistern Amalgambildung statt und dieses nur 1/1000 Alkalimetall enthaltende Quecksilber soll sich nun, in dünnem Strahle der glatt gerührten Fettmasse zugesetst, darin fast augenblicklich und so vollständig verteilen, dafs schon nach wenigen Minuten alles Quecksilber dem Auge entschwunden ist. Freilich bleibt abzuwarten, was die Ärzte zu dieser Anwendung sagen. *(Journ. d. Pharm. et de Chim. 1888, T. 17, p. 513.)*

Dafs Carbolsäurelösungen bei niederer Temperatur auch dann, wenn sie etwa 10 Proz. Weingeist enthalten, sich durch Ausscheidung von Phenol milchig trüben und erst bei mäfsiger Erhöhung der Temperatur wieder klar werden, ist von deutschen Autoren schon längst beobachtet und mitgeteilt worden, und zwar unter genauer Angabe von Konzentration und Temperatur. Heute wird diese Thatsache von Vicario zum Gegenstand einer Abhandlung gemacht, welche für uns nichts neues bringt. *(Par Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 17, p. 566.)*

Der Einflufs des Kupfers auf den tierischen Organismus ist von Sestini experimentell auf das Genauste studiert und in einer 3 Bogen starken Abhandlung im Einzelnen besprochen worden. Es kann umsoweniger unsere Aufgabe sein, diese Erörterungen hier in eingehender Weise wiederzugeben, als dieselben sich hauptsächlich auf medizinischem Gebiete bewegen. Grund und Ursprung hat auch diese Arbeit, wie so manche ähnliche, in der Besorgnis, es möchte dem Handel mit Weinen aus solchen Ländern, in welchen man die Verheerungen der Reben durch die Peronospora mittels Bespritzung mit Kupferpräparaten zu bekämpfen sucht, und zwar mit gutem Erfolg, im Auslande aus sanitären Gründen Hindernisse in den Weg gelegt werden. Der Verfasser gelangt nun gleich seinen Vorgängern auf diesem Gebiete zu dem Schlusse, dafs Nachteile für die Gesundheit durch den Genufs eines aus mit jenen Kupfermischungen behandelten Trauben gewonnenen Weines geradezu undenkbar sind angesichts der minimalen Kupferspuren, welche dabei nur in Betracht kommen können und für den ganzen Jahresverbrauch eines Weintrinkers nur wenige Centigramme betragen. Dazu kommt noch, dafs das Kupfer überhaupt ein normaler Bestandteil unserer Nahrung und unseres Körpers ist, so dafs es sich also im vorliegenden Falle nur um ein Mehr oder Minder von winziger Bruchgröfse handelt. *(Annali di Chim. e di Farmac. 1888, Aprile, p. 220.)*

Die Bedingungen der Stickstoffaufnahme durch die Ackererde aus der Luft sind bekanntlich am gründlichsten von Berthelot studiert worden, welcher darauf aufmerksam macht, dafs man jene Erde keineswegs als tote, unveränderliche Mineralsubstanz betrachten dürfe, und zwar auch dann nicht, wenn sie keinerlei sichtbare Vegetation zeigt. Ein frisch aus der Tiefe hervorgeholter Mergelboden bindet den atmosphärischen Stickstoff in Form komplizierter organischer Verbindungen, welche wahrscheinlich den Gewebselementen gewisser Mikroben angehören. In der That hört diese Stickstoffaufnahme auf, wenn man die betreffende Erde längere Zeit hindurch auf 100° erhitzt hat. Begünstigt wird dieselbe durch die nämlichen Bedingungen, welche die Cirkulation der atmosphärischen Gase im Boden erleichtern, also durch die Porosität des letzteren, mäfsige Feuchtigkeit und eine zwischen + 10 und 40° liegende Temperatur, also etwa unsere Sommertemperatur. Die Stickstoffaufnahme seitens einer bestimmten Erdmenge ohne Vegetationsdecke im engeren Sinne ist eine begrenzte; die Fähigkeit, dieselbe hervorzurufen, scheint sich in den betreffenden Mikroorganismen nach einer gewissen Zeit zu erschöpfen. Anders, wenn eine sichtbare Vegetation den Boden deckt und ihm Stoffe liefert, welche jenen Mikroorganismen neues Subsistenzmaterial zur Verfügung stellen. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 17, p. 526.)* *Dr. G. V.*

C. Bücherschau.

Köhler's Medizinalpflanzen, herausgegeben von G. Papst, unter Mitwirkung von Dr. Fr. Elsner. Gera-Untermhaus; Lieferung 29 und 30.

Wir finden in ihnen den Text zu den den vorhergehenden Lieferungen beigegebenen Abbildungen von Juniperus Sabina L., Liquidambar orientalis Miller, Sassafras officinalis N. v. E., Smilax medica Schlecht. et Cham., Polygala Senega L. (S. 98 sind hier die beiden letzten Zeilen versetzt) und Archangelica officinalis L. Nach Angabe der Synonyma folgt in der bisherigen Anordnung eine erschöpfende Beschreibung der betreffenden Pflanze und ihrer Einzelorgane, durch klimatische Einflüsse bedingte abweichende Formen (Archangelica) werden hervorgehoben und die Anatomie des offizinellen Pflanzenteiles erörtert. Hieran schliefst sich die Anführung der bekannteren Standorte respektive Kulturplätze, der wichtigsten Bestandteile, deren Eigenschaften und Verhalten und der darauf bezüglichen Litteratur. Sehr eingehend ist die Sarsaparilla behandelt. Die wichtigsten und bekannteren Arten derselben sind namentlich aufgeführt und scharf charakterisiert. Die in Deutschland gebräuchlichen Sorten sind nach der von Wittstein gegebenen Dierbach'schen Charakteristik unter Berücksichtigung neuerer Forschung besprochen, an die sich die von Schleiden, welche auf die Beschaffenheit der Zellen der Kernscheide begründet, anschliefst. An Abbildungen enthalten die beiden Lieferungen nachstehende aufsereuropäische: Strychnos Nux Vomica L., Coffea arabic. L., Cephaëlis Ipecacuanha Willd., Uncaria Gambir Raxb., Cubeba officinalis Miq., Lobelia infl. L. und aufserdem noch Olea europaea L. und Veratrum alb. L. (Vogesen und Schwarzwald). Sie sind von H. W. Müller, meist nach Originalzeichnungen von Herrn Prof. Schmidt-Berlin, angefertigt und vortrefflich gelungen. — Im Juni hat die Verlagshandlung eine neue Subskription zu dem ursprünglichen höchst billigen Preise von 1 Mk. pro Lieferung eröffnet und für die Sub-

skribenten bezüglich der Zahlung noch Erleichterung angeboten, sich auch bereit erklärt, den ersten Band gebunden franko zur Ansicht zu senden. Das in Bezug auf Text und Ausführung in Farbendruck gleich vortreffliche Werk ist von vielen Fachgelehrten angelegentlichst empfohlen und der Wunsch, dafs dasselbe in keiner Apotheke, in der Lehrlinge gehalten werden, fehlen möge, sicher gerechtfertigt. Erschienen sind bisher 30 Lieferungen mit 108 Tafeln, die Vollendung des Werkes ist für Ostern 1889 in Aussicht gestellt. Nach Verlauf dieser Subskription dürfte der Rest der Auflage in die Hände einer amerikanischen Firma übergehen. Sollen doch die Medizinalpflanzen im Auslande eine im Verhältnis stärkere Verbreitung gefunden haben als in Deutschland!

Jena. *Bertram.*

Von der „Gaea, Natur und Leben", sind Heft 5 und 6 des 24. Jahrganges ausgegeben. Beide enthalten wie bisher eine Reihe interessanter, das weite Gebiet naturwissenschaftlich-geographischer Forschung betreffende Abhandlungen und Auszüge, von denen ich nachstehende hervorhebe. Heft 5 beginnt mit einem Bericht über die Erforschung des Kassai, von Livingstone als Oberlauf des Kongo bezeichnet, durch Lieutenant Wifsmann und Genofsen (mit 2 Bildern), eine Abhandlung über den Zustand des Erdinnern — Temperatur, Aggregatzustand — von Oswald Köhler, ein Beitrag zur Prophezeiung der Erdbeben (Auszug aus der Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft zu Zürich — von Prof. Dr. Heim), die je nach ihrem Auftreten als Einsturzbeben, als vulkanische Erdbeben und Dislokalisationsbeben unterschieden werden, in dem die Falb'sche Theorie eine scharfe Kritik erfährt. Im 6. Hefte wird die Geologie der Gegenwart besprochen, die verschiedenen hierauf bezüglichen Hypothesen werden vorgeführt und kritisiert. H. Mohn und H. Hildebrand Hildebrandson berichten über die Gewitter auf der skandinavischen Halbinsel unter Bezugnahme auf die wissenschaftliche Untersuchung derselben, die Bedingungen ihres Auftretens, die Mechanik ihrer Bewegung etc. Besondere Erwähnung verdient noch eine Abhandlung von Dr. Andries über Erdmagnetismus. Aus diesen kurzen Hinweisungen geht hinlänglich hervor, wie sehr der Herausgeber Dr. H. Klein bemüht ist, sein Centralorgan den verschiedenen Ansprüchen anzupassen.

Jena. *Bertram.*

Naturwissenschaftliche Wochenschrift. Redaktion: Dr. H. Potonié. Verlag von Riemann u. Moller, Berlin SW. 48. Preis vierteljährlich Mk. 3.

Die zur Zeit vorliegenden Nummern des II. Bandes bringen zunächst Originalartikel aus dem weiten Gebiete der gesamten Naturwissenschaften und wird hier den einzelnen Disziplinen Rechnung getragen. Unter der Rubrik: „Kleinere Mitteilungen" folgt dann regelmäfsig eine Reihe interessanter Notizen und Bemerkungen über hierher gehörige Vorkommnisse und Beobachtungen. Unter der weiteren: „Fragen und Antworten" wird bereitwilligst über in das Gebiet fallende Anfragen Auskunft gegeben. Die Wochenschrift bietet in Folge ihres reichen, anregenden und belehrenden Inhalts eine angenehme Lektüre und verdient eine allgemeine Verbreitung. Der Name des in pharmazeutischen Kreisen wohlbekannten Herrn Redakteurs leistet für den wissenschaftlichen Wert derselben die beste Bürgschaft.

Jena. *Bertram.*

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

1888. August.[1]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XV. Jahrgang, Bd. 226, Hft. 15. (3. Reihe, Bd. 26, Hft. 15.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin.

Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

Inhalt:

A. Originalmitteilungen.

Seite

Fritz Weifs, Über die chemischen Bestandteile der Chekenblätter (Myrtus Cheken) 665

G. Marpmann, Die mikroskopische Wasseruntersuchung 682

B. Monatsbericht.

Seite

Will, Atropin u. Hyoscyamin 698

E. Dieterich u. G. Barthel, Über den Morphingehalt in mit verschieden starkem Weingeist bereiteten Tinkturen . 699

H. Thoms, Akorin, der Bitterstoff der Kalmuswurzel . . . 700

O. Schweissinger, Olea aetherea sine terpeno 702

G. Vulpius, Über Strophantus 702

Robert, Über Salol und Betol 703

C. Schwarz, Über Sulfonal . 704

E. Bosetti, Zur schnellen Bereitung von Unguentum Hydrargyr. ciner. 704

Berthelot, Die Bildung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen im Boden 704

Chiozza, Eugenol u. Coniferin 705

Ciamician u. Silber, Untersuchungen über Apiol 705

Gascard, Das Wachs des Schellacks 706

Lajony, Die Früchte von Aristotelia maqui 706

Blondel, Strophanthus minor 706

Berthelot u. André, Die Aufnahme von Salzen durch die Pflanzen 706

Seite

William Elborne, Die Samen von Eugenia Jambolana . . . 707

Henry A. C. Poppenhusen, Die Wurzeln von Apocynum cannabinum 707

Warden, Über die Ergebnisse der an verschiedenen Orten Ostindiens angebauten Cocapflanzungen 707

George u. Harald. S. Harley, Über die chemische Zusammensetzung der Perlen . . 708

C. J. H. Warden, Über Cocagerbsäure 709

Dr. W. Hale White, Simulo . 709

W. N. Harley F. R. S., Natürl. Salicylsäure 709

G. M. Beringer, Zur Darstellung von Photoxylin . . . 709

Frederick Wm. Franz, Über das ätheriche Öl von Hedeoma pulegioides Pers. 710

J. Matthew Caw, Athmoskop 710

van Romunde, Berichte über die Chinapflanzungen 710

L. van Itallie, Die Früchte von Terminalia Cahappa . . . 710

L. van Itallie, Über Mandarakan 710

Ausgegeben den 15. August.

Seite

Handbuch der praktischen Pharmacie von Professor Beckurts und Dr. Hirsch 711

Leitfaden der Physik von Dr. W. von Beetz, weil. ord. Professor der Physik an der Technischen Hochschule zu München, ord. Mitglied der königl. bayerischen Akademie der Wissenschaften 711

Elemente der Experimental-Chemie. Ein method. Leitf. für den chem. Unterricht an höh. Lehranstalten. Von Dr. O. Lubarsch, ord. Lehrer am Friedr.-Realgymn. z. Berlin 712

Ein Beitrag zur Kenntnis der Samen von Pharbitis triloba Meia von Kasugura Hyrano, Assistent. 712

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen, 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 *M.*

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstrafse No. 3/4, einzusenden.

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3300 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv“ entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Püllnaer Bitterwasser

in Krügen und Glasflaschen. [*]

Anton Ulbrich, Püllna, Böhmen.

Bach & Riedel,

BERLIN S., Alexandrinenstr. 57.

Emailleschmelzerei u. Schriftmalerei.

FABRIK und LAGER

pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthschaften u. Gefässe.

Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien.

Ergänzung einzelner Standgefässe nach Muster. [27]

Medicinglas in sauberer Arbeit.

Reelle Bedienung. — Solide Preise.

ARCHIV DER PHARMACIE.

26. Band, 15. Heft.

A. Originalmitteilungen.

Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Leipzig.

Über die chemischen Bestandteile der Chekenblätter (Myrtus Cheken).

Von Fritz Weifs.

Myrtus Cheken (Chekan-Chequen), Myrtaceae, ist ein in den Centralprovinzen Chili's einheimischer, 4 bis 6 Fufs hoher, immergrüner Strauch, welcher in botanischer Hinsicht der Myrte ähnelt.

Obgleich die Chekenblätter bereits im Jahre 1862 in den amerikanischen Handel gebracht und in neuerer Zeit mehrfach zum medizinischen Gebrauch empfohlen wurden, fehlte es doch bisher an eingehenderen Untersuchungen ihrer chemischen Bestandteile. Die vorliegenden Arbeiten[1]) beschränken sich auf die Erwähnung einiger allgemeiner Reaktionen, den Nachweis eines ätherischen Öles, reichlicher Mengen von Gerbstoff und die Analysen der Aschenbestandteile.

Da sich aus diesen dürftigen Mitteilungen kein Urteil über die pharmakologische Bedeutung der Chekenblätter gewinnen läfst, so unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. med. R. Boehm eine genauere Untersuchung der Blätter.

Das Material zu meinen Untersuchungen, etwa 50,0 kg, wurde in zuvorkommender Weise von den Herren Parke, Davis & Co., Detroit, Mich., N.-A., dem Pharmakologischen Institut zur Verfügung gestellt.

Schon der Geruch der Droge läfst einen nicht unbedeutenden Gehalt an ätherischem Öl vermuthen. In demselben Sinne sprechen sehr zahl-

---

[1]) Hutchinson, Pharm. Journ. and Trans. 1879, p. 653, 666. The Therap. Gazette 1881, p. 395. — J. W. England, Amer. J. Pharm. 1883, p. 246. — Ino Hoehn, The Therap. Gazette 1882, p. 284. Pharm. Journ. and Trans. 1883, p. 798. — Bentley, Pharm. Journ. and Trans. 1879, p. 666.

reiche Öldrüsen, welche man bei der makroskopischen und mikroskopischen Besichtigung der Blätter leicht wahrnehmen kann. Es erschien daher vor allem wünschenswert, diesen flüchtigen Bestandteil zu isolieren und chemisch genauer zu untersuchen.

I. Ätherisches Öl aus den Blättern von Myrtus Cheken.

Eine kleine Quantität des Öles konnte ich mir selbst durch Destillation der Blätter mit Wasserdämpfen darstellen. Die eingehendere Untersuchung wurde mir aber nur dadurch ermöglicht, dafs die Firma Schimmel & Co., Fabrik ätherischer Öle in Leipzig, es bereitwilligst übernahm, 50,0 kg der Blätter für das Pharmakologische Institut auf ätherisches Öl zu verarbeiten. Auf diesem Wege gelangte ich in den wertvollen Besitz von 560,0 g Öl, welche Menge einem Gehalte der trockenen Blätter von ca. 1 Proz. ätherischen Öles entspricht.

Das dünnflüssige Öl ist hellgelb-grünlich, von angenehmem, an Eucalyptus und Salbei erinnerndem Geruch, neutraler Reaktion und hinterläfst beim Verdunsten an der Luft ca. 3,5 Proz. einer harzigen Masse. In Kältemischungen findet keine Abscheidung eines festen Körpers statt. Das spezifische Gewicht des über Chlorcalcium vollständig entwässerten Öles beträgt 0,8795 (+ 15° C.). Mit absolutem Alkohol, Äther und Chloroform ist es in allen Verhältnissen mischbar, löst sich jedoch erst in 18 bis 20 Teilen 90prozentigen Alkohols. Die Ebene des polarisierten Lichtes wird nach rechts abgelenkt ($\alpha j = + 23,5$).[1]

Zur näheren Charakterisierung des ätherischen Öles führte ich zunächst einige von Dragendorff[2] vorgeschlagene Reaktionen aus. Jod wird ohne Reaktion gelöst, Brom (in Chloroformlösung 1 + 19) sofort entfärbt. Konzentrierte Schwefelsäure und Chromsäure, letztere in alkoholischer Lösung, bringen gelbbraune Färbung hervor. Pikrinsäure löst sich beim Erwärmen farblos. Explosionsartig wirkt rauchende Salpetersäure und verursacht eine anfangs rote, später schmutzig grüne Färbung. Die von Wallach[3] angegebene Probe mit Essigsäureanhydrid, konzentrierter Schwefelsäure und Chloroform gibt tiefblaue Färbung.

---

[1] Die Bestimmungen des optischen Drehungsvermögens wurden in dem 200 mm langen Rohr des Jellet-Cornu'schen Halbschatten-Polarisationsapparates ausgeführt.

[2] Dragendorff, Pflanzenanalyse, p. 118.

[3] Liebig's Annalen der Chemie, p. 239, 45.

Als Richtschnur für die bei der weiteren Untersuchung des Rohöles und seiner Bestandteile anzuwendenden Methoden dienten mir die wertvollen Arbeiten, welche Wallach in neuerer Zeit über ätherische Öle veröffentlicht hat.[1])

Die zuerst in weiten Grenzen ausgeführte fraktionierte Destillation gab verschiedene Produkte, welche bei 155° bis 165° C. (Hauptmenge), 165° bis 185° C., 185° bis 200° C. und über 200° C. übergingen. Um kleine Mengen von Farbstoff zu entfernen, behandelte ich alle Fraktionen mit trockenem Ätzkali und erhielt nun nach wiederholten Fraktionierungen drei Anteile von annähernder Reinheit.

Das Hauptprodukt, ca. 75. Proz., ist farblos, stark lichtbrechend, von angenehmem Geruch und geht bei 155° bis 157° C. (Hg ganz im Dampf) vollständig über. Spezifisches Gewicht = 0,8635 (+ 15° C.). Der konstante Siedepunkt liegt bei 156° C. (nicht korrigiert). Polarisation α j = + 31,28. Farbenreaktion nach Wallach mit Essigsäureanhydrid, konzentrierter Schwefelsäure und Chloroform = rosa.

Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2757 g gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd
0,2882 g H_2O = 0,032 g H = 11,60 Proz. H
0,8662 g CO_2 = 0,2362 g C = 85,68 „ C

Berechnet für $C_{10}H_{16}$	Gefunden
88,23 Proz. C	85,68 Proz. C
11,76 „ H	11,60 „ H

Die Bestimmung der Dampfdichte nach V. Meyer gelang nur bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur, im Toluidindampf, bei 198,0° C., da bei höherer Temperatur, wie es scheint, sofort eine teilweise Invertierung eintritt.

Berechnet für $C_{10}H_{16}$	Gefunden
4,7	4,9
	4,44.

Der niedrige Siedepunkt und die sonstigen Eigenschaften liefsen mich annehmen, dafs ich es mit einem dem Pinen nahestehenden Kohlenwasserstoff zu thun habe, und es gelang mir, diese Vermutung durch nachfolgende Resultate zu bestätigen.

---

[1]) Wallach, Annalen der Chemie, 225, 314; 227, 277; 230, 225; 238, 78; 239, 45.

Einwirkung von Brom. Der in Eis gekühlte Kohlenwasserstoff wurde in ätherischer Lösung mit Brom versetzt. Nach dem Verdunsten des Äthers verblieb eine braune, ölige Masse, welche auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war.

Einwirkung von Salzsäuregas. Trockenes Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffes geleitet, führte zu keinem Resultat. Dagegen erhielt ich bei Einleiten des Gases in den trockenen, gut abgekühlten Kohlenwasserstoff bald eine Abscheidung fedriger Krystalle. Nach dem Abpressen und wiederholten Umkrystallisieren aus Alkohol verblieben farblose, biegsame, camphorähnlich riechende, an der Luft flüchtige Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Der Schmelzpunkt lag bei 120 ° C., was mit dem von Wallach für das Pinenchlorhydrat, $C_{10}H_{16} \cdot HCl$, erhaltenen Wert übereinstimmt.

Invertierung. Bekanntlich hat Wallach gezeigt, dafs Pinen beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf höhere Temperaturen invertiert wird und in das sogenannte Dipenten übergeht. Um den mir vorliegenden Kohlenwasserstoff in dieser Richtung zu prüfen, schlofs ich 30,0 g in ein Glasrohr ein und erhitzte 3 Stunden auf 260° bis 270° C. Die gelbliche Flüssigkeit, wiederholt fraktioniert destilliert, ergab ein bei 173° bis 176° C. vollständig übergehendes, farbloses und optisch inaktives Produkt. Der Siedepunkt lag bei 173° bis 174° C. Farbenreaktion nach Wallach mit Essigsäureanhydrid, konzentrierter Schwefelsäure und Chloroform = rot.

5 ccm dieses Produkts in 20 ccm absolutem Alkohol und 20 ccm absolutem Äther gelöst, durch Eis gut abgekühlt, versetzte ich allmählich mit 3,5 ccm Brom. Nach kurzer Zeit schossen Krystalle in grofser Menge an. Diese mit Alkohol abgewaschen, gut abgeprefst und mehrfach aus Petroläther umkrystallisiert, sind farblos, biegsam und schmelzen im Kapillarrohr bei 125° bis 126° C. (nicht korrigiert).

Bei der Brombestimmung erhielt ich aus 0,2260 g

0,3722 g AgBr = 0,1583 g Br = 70,04 Proz.

Berechnet für Dipententetrabromür

$$C_{10}H_{16}Br_4 = 70,17 \text{ Proz.}$$

Es lag also sicher Dipenten vor und ist daher der bei der Fraktionierung erhaltene erste Anteil als Pinen festgestellt.

Der zweite Anteil des ätherischen Öles, etwa 15 Proz., war der Analyse nach sauerstoffhaltig. Leider gelang es mir bei der geringen

Menge nicht, durch Fraktionierung ein ganz reines Produkt zu erhalten. Ich vermutete nach der ungefähr berechneten Formel und dem Siedepunkt, dafs Cineol, $C_{10}H_{18}O$, vorliege, und diese Annahme bestätigte sich.

Die farblose Flüssigkeit siedet bei 176° C. (nicht korrigiert) und dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nur schwach nach rechts, wahrscheinlich in Folge von Verunreinigung mit Pinen.

Salpetersäure wirkte auf den Körper nicht ein, dagegen gelang mir die Darstellung der von Wallach entdeckten charakteristischen Bromverbindung.

5,0 g der Substanz wurden in 25,0 g Petroläther gelöst, durch Eis abgekühlt und allmählich mit so viel wasserfreiem Brom versetzt, bis ein roter Niederschlag entstand. Nach dem schnellen Filtrieren durch Glaswolle schieden sich aus der Mutterlauge die für das Cineoldibromür $C_{10}H_{18}OBr_2$ charakteristischen prachtvollen roten Krystalle aus. Leider war mir eine Brombestimmung nicht möglich, da die Krystalle an der Luft, zumal bei Sommertemperatur, unter Bromabgabe schnell zerfliefsen.

Der letzte isolierte Anteil des ätherischen Öles besteht aus denjenigen Produkten, welche erst zwischen 220° C. und 280° C. übergehen. Vorgenommene Analysen schwankten in so weiten Grenzen, dafs zweifelsohne eine Mischung verschiedener sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstoffverbindungen vorlag. Das dickliche, grüngelbliche Öl besafs einen starken, dem ätherischen Öle selbst eigentümlichen Geruch und drehte schwach rechts. Die von Wallach angegebenen Farbenreaktionen ergaben folgendes:

Einige Tropfen des Öles gemischt mit

Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure = rosa bis rot,

Chloroform und konzentrierter Schwefelsäure = rosa bis violett,

Essigsäureanhydrid, Chloroform und konzentrierter Schwefelsäure = tiefblau.

Durch Einwirkung von Brom, Bromwasserstoff- und Chlorwasserstoffgas entstanden nur stark gefärbte, unkrystallisierbare Produkte.

Rauchende Salpetersäure wirkt aufserordentlich energisch ein, indem schon einige Tropfen des Öles mit einem Tropfen Säure explosionsartig verpuffen.

Eine Trennung und genauere Untersuchung der Bestandteile war wegen zu geringer Menge an Material nicht möglich.

Aus dem Mitgeteilten ergibt sich, daſs das ätherische Öl der Chekenblätter besteht:

1. aus ca. 75 Proz. Pinen, $C_{10}H_{16}$, S. = 156° bis 157° C.,
2. aus ca. 15 Proz. Cineol, $C_{10}H_{18}O$, S. = 176° C.,
3. aus ca. 10 Proz. höher siedender (220° bis 280° C.) vorläufig noch nicht näher bestimmter Anteile.

Gleichzeitig mit dem ätherischen Öl erhielt ich von Schimmel & Co. als braune krümelige Masse die in das Destillationswasser mit übergegangenen flüchtigen organischen Säuren an Natrium gebunden. Nach mehrfachem Umkrystallisieren, Zersetzen mit Schwefelsäure, Übertreiben mit Wasserdämpfen, Binden an Natrium und schlieſslich Destillieren mit konzentrierter Schwefelsäure erhielt ich eine kleine Menge eines Säuregemisches, in welchem ich Ameisensäure und vorzugsweise Essigsäure mit Sicherheit nachweisen konnte.

II. Allgemeine Trennungsmethode der nicht flüchtigen Bestandteile.

Zum Zweck der Untersuchung der von dem ätherischen Öle befreiten Blätter extrahierte ich zunächst einen kleinen Teil mit heiſsem Wasser, ohne jedoch dabei zu einem genügenden Resultat zu kommen, da in dem wässerigen Auszug fast nur Gerbsäuse zu finden war. Ich schritt deshalb zur Extraktion mit heiſsem Alkohol, und Herr Eugen Dieterich in Helfenberg war so freundlich, dieselbe in seiner Fabrik vornehmen zu lassen. Ich erhielt so 7,6 kg alkoholisches Extrakt, etwa 15 Proz. der vom ätherischen Öl befreiten Blätter.

Dieses Extrakt löste ich in der fünf- bis sechsfachen Menge heiſsen Alkohols, aus welcher Lösung sich beim Erkalten ein pflanzenwachsartiger Körper ausschied, welchen ich nicht weiter untersuchte. Aus dem etwas konzentrierten Filtrat scheiden sich nach einigen Tagen krystallinische Krusten ab. Diese sind auſserordentlich schwer von einem anhaftenden grünen Harze zu trennen. Es gelingt nur durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig und schlieſslich aus Alkohol, die Krystalle rein zu erhalten. Ich schlage für diesen Körper den Namen „Chekenon“ vor.

Die von den Krystallen befreite Flüssigkeit engte ich zur Dicke eines Extraktes ein und kochte dieses mit einer genügenden Menge Wasser aus. Am Boden des Gefäfses setzte sich eine dunkelgrüne, spröde, harzige Masse ab, welche in wenig Alkohol gelöst und mit hinreichender Menge gebrannter Magnesia gemischt wurde. Beim Eintragen dieser Mischung in viel Wasser scheiden sich sofort grünlichweifse Massen ab, welche durch Filtration von einer dunkelbraunen Flüssigkeit getrennt werden können. Das Filtrat, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, scheidet sofort in dichten Massen gelbe Flocken ab, welche aus einem amorphen Bitterstoff, Chekenbitter, und einem gut krystallisierenden Körper bestehen. Letzterem lege ich einstweilen den Namen „Chekenin“ bei. Eine Trennung dieser beiden Körper läfst sich nur durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol vollziehen, da dieselben fast in allen Lösungsmitteln gleich löslich sind.

Die beim Eintragen der Magnesiamischung in Wasser abgeschiedene grünlichweifse Masse ist eine Mischung von überschüssiger Magnesia und in Wasser unlöslichem grünen Harze. Wird die Magnesia durch eine Säure in lösliche Form gebracht, so kann das Harz durch Ausschütteln mit Äther gewonnen werden.

Das Wasser, mit welchem das alkoholische Extrakt ausgekocht worden war, fällte ich mit Bleiessig. Es entstand ein dichter, gelber Niederschlag, welcher nach gutem Auswaschen mit Wasser und Alkohol in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Das vom Schwefelblei befreite Filtrat enthält vorzugsweise Gerbsäure. Bei dem Einengen der Flüssigkeit durch Verdunsten auf dem Wasserbade schieden sich aber kleine Mengen eines gelben Körpers aus, welcher aus Alkohol sehr schwer, etwas besser aus Eisessig krystallisierte. Für diesen Körper möchte ich einstweilen den Namen „Chekenetin“ vorschlagen.

Das vom überschüssigen Blei befreite Filtrat des Bleiniederschlages enthält reichlich Zucker, anorganische Salze und kleine Mengen Cholin.

Chekenon.

Die Ausbeute an reinem Chekenon betrug etwa 40,0 g. Chekenon krystallisiert aus Alkohol in schwach gelblich gefärbten, gut ausgebildeten, sechsseitigen Prismen, welche geruch- und geschmacklos, in heifsem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig löslich, in Wasser dagegen unlöslich sind. Das beste Krystallisationsmittel ist absoluter Alkohol.

Der Schmelzpnukt liegt bei 204° bis 205° C. (nicht korrigiert). Chekenon enthält kein Krystallwasser.

Die Elementaranalyse durch Verbrennung im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd ergab folgende Resultate:

Es lieferten:

I. 0,2695 g Substanz

0,1692 g H_2O = 0,0188 g H = 6,97 Proz. H

0,7275 g CO_2 = 0,1984 g C = 73,61 „ C

II. 0,2817 g Substanz

0,1640 g H_2O = 0,0182 g H = 6,46 Proz. H

0,7572 g CO_2 = 0,2065 g C = 73,30 „ C

III. 0,2825 g Substanz

0,1710 g H_2O = 0,0190 g H = 6,72 Proz. H

0,7597 g CO_2 = 0,2071 g C = 73,33 „ C

Die aus dem Mittel berechnete Formel $C_{20}H_{22}O_4$

verlangt	gefunden als Mittel
73,61 Proz. C	73,41 Proz. C
6,74 „ H	6,71 „ H
19,65 „ O	—

Zur Charakterisierung dieses Körpers unternahm ich folgende Reaktionen:

Zunächst kochte ich 2,0 g Chekenon längere Zeit mit alkoholischer Kalilauge am Rückfluſskühler. Die Krystalle lösten sich schnell mit grüner Farbe, doch färbte sich die Lösung während des Kochens braun. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser konnten aus dem Reaktionsprodukt neben unverändertem Chekenon nur braune, amorphe Massen gewonnen werden.

Oxydationsversuche. Verdünnte Salpetersäure ist ohne Einwirkung. Beim vorsichtigen Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade entwickelten sich reichliche Dämpfe salpetriger Säure. Nach Beendigung der Reaktion zeigte zwar die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit einen sehr auffallenden Geruch nach Benzaldehyd, es konnten aber auch hier nur braune, amorphe Produkte nachgewiesen werden.

Durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf höhere Temperaturen tritt Oxydation zu Oxalsäure ein.

Weitere Oxydationsversuche mit Chromsäure in Eisessiglösung, chromsaurem Kali und Schwefelsäure, übermangansaurem Kali in saurer

Lösung und schlieſslich Wasserstoffsuperoxyd führten zu keinem Resultat, da Chekenon von diesen Oxydationsmitteln nicht einmal angegriffen wurde, sondern stets wieder unverändert zurückerhalten werden konnte.

Die Versuche der Darstellung einer Acetylverbindung nach den hierfür gebräuchlichen Methoden, Kochen mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid, Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr und Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem essigsauren Natron, gaben durchaus negative Resultate.

Ebenso war es nicht möglich, durch Behandeln mit Schwefelsäure eine Sulfonsäure darzustellen.

Einwirkung von Brom. In der Kälte ist Brom ohne Einwirkung auf eine ätherische Lösung des Chekenons. Beim Erhitzen einer Eisessiglösung der Substanz mit Brom im zugeschmolzenen Rohr wurde zwar ein bromhaltiger schlecht krystallisierender Körper erzielt, dessen Reindarstellung mir aber nicht gelungen ist, da zu groſse Mengen stark gefärbter Nebenprodukte entstanden waren.

Einwirkung von Chlor. Bei der Behandlung mit Chlor führte mich das von Grimaux[1]) angegebene Verfahren zu einem günstigen Ergebnisse. Ich sättigte reines Chloroform mit trockenem Chlorgas und erhitzte 5,0 g Chekenon mit etwa 20,0 g dieser Chlorlösung im zugeschmolzenen Rohr zwei Stunden auf 100° C. Ein längeres Erhitzen ist zu vermeiden, da sonst groſse Mengen unkrystallisierbarer Nebenprodukte entstehen. Nach dem Öffnen des Rohres im Gebläse und Verdunsten des Chloroforms bleibt zunächst eine amorphe, durchsichtige Masse zurück. Diese löst sich schwer in heiſsem Alkohol, und es schieſsen beim Erkalten prachtvolle, sechsseitige Blättchen an. Die Krystalle sind schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Chloroform, aus welchem sie jedoch nicht auskrystallisieren, unlöslich dagegen in Wasser und Petroläther.

Nach mehrfachem Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt bei 180° bis 181° C. (nicht korrigiert).

Krystallwasser enthält dieses Chlorprodukt nicht.

Vorgenommene Chlorbestimmungen ergaben folgende Resultate:

I. 0,220 g Substanz

0,0470 g AgCl = 0,0116 g Cl = 5,27 Proz.

---

1) Berliner Berichte, 5, p. 222.

II. 0,2735 g Substanz

0,0570 g AgCl = 0,0140 g Cl = 5,11 Proz.

III. 0,1993 g Substanz

0,0410 g AgCl = 0,0101 g Cl = 5,08 Proz.

Als Mittel = 5,15 Proz. Cl.

Einige Verbrennungen dieses Chlorproduktes im Sauerstoffstrom mit vorgelegter Kupferoxydschicht und Silberspirale ergaben stets zu wenig Kohlensäure. Erst bei einer Verbrennung mit chromsaurem Blei erhielt ich ein annäherndes Resultat.

0,2192 g Substanz ergaben:

0,1223 g H_2O = 0,0135 g H = 6,18 Proz.

0,5600 g CO_2 = 0,1527 g C = 69,66 „

Da die berechnete Formel des Chekenons $C_{20}H_{22}O_4$ bei Vertretung eines Atoms Wasserstoff durch Chlor 9,84 Proz. verlangt und ich nur annähernd die Hälfte fand, mufs wohl obige Formel verdoppelt werden und stimmen hierauf auch die Analysen befriedigend.

Chekenon $C_{40}H_{44}O_8$

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	73,61 Proz.	73,41 Proz.
H	6,74 „	6,71 „
O	19,65 „	—

Das Chlorprodukt auf die Formel:

$C_{40}H_{43}ClO_8$	berechnet	Gefunden im Mittel
C	69,91 Proz.	69,66 Proz.
H	6,26 „	6,18 „
Cl	5,17 „	5,15 „
O	18,66 „	—

Das aus 5,14 Proz. berechnete Molekulargewicht beträgt = 690,6, aus $C_{40}H_{43}ClO_8$ berechnet = 686,5.

Um womöglich ein höheres Chlorsubstitutionsprodukt zu erhalten, versuchte ich noch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

5,0 g Chekenon fein verrieben und mit etwa 10,0 g Phosphorpentachlorid gut gemischt erwärmte ich in einem Glaskolben mit vorgelegtem Rückflufskühler einige Stunden auf dem Wasserbade. Nach vollendeter Reaktion mischte ich den Kolbeninhalt mit Wasser, um das gebildete Oxychlorid zu zersetzen. Dabei schied sich das gechlorte

Produkt in rötlichen Flocken aus. Es gelang nicht, diesen Körper aus irgend einem Lösungsmittel in krystallisierter Form zu erhalten. Er bildet eine amorphe, lebhaft rote Masse, welche bei ca. 130 ⁰ C. schmilzt.

Eine Chlorbestimmung ergab aus

0,1792 g Substanz

0,0485 g AgCl = 0,0119 g Cl = 6,64 Proz.

Es lag somit entschieden ein Körper mit höherem Chlorgehalt vor, doch scheint durch das Phosphorpentachlorid eine teilweise Zersetzung stattgefunden zu haben, da die Substitution eines zweiten Wasserstoffatoms durch Chlor 9,84 Proz. Cl verlangen würde.

Bemerkenswert ist jedenfalls die Thatsache, dafs bei Einwirkung von Chlor auf Chekenon gefärbte Produkte entstehen.

Reduktion von Zinkstaub. Schliefslich nahm ich noch eine Reduktion des Chekenons mit Zinkstaub im Verbrennungsrohr vor. Ich erhielt aus 5,0 g Chekenon etwa 3,0 g gelblich gefärbte Kohlenwasserstoffe und ein farbloses, brennbares Gas, wahrscheinlich Methan. Die Kohlenwasserstoffe besafsen einen petroleumähnlichen Geruch und wurden über Chlorcalcium getrocknet. Die Elementaranalyse ergab wenig übereinstimmende Werte. Ich mufste daher annehmen, dafs ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe vorlag, doch genügte die geringe Menge nicht, um durch fraktionierte Destillation eine Trennung derselben vorzunehmen.

Chekenin.

Das zugleich mit dem amorphen Bitterstoff erhaltene Chekenin ist nur durch wiederholteste fraktionierte Krystallisation und schliefslich Behandeln mit Tierkohle chemisch rein zu erhalten. Die Ausbeute ist daher ziemlich gering und betrug etwa 35,0 g aus 50,0 kg Blättern. Aus Alkohol krystallisiert Chekenin in schwach gelblich gefärbten, geruch- und geschmacklosen rhombischen Täfelchen. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Äther, sind die Krystalle schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig, Benzol und Petroläther, sehr wenig löslich in heifsem Wasser, aus welchem sie sich beim Erkalten wieder in unveränderter Form ausscheiden. Der Schmelzpunkt liegt bei 224 ⁰ bis 225 ⁰ C. (nicht korrigiert). Vorsichtig erhitzt sublimiert Chekenin einige Grade über dem Schmelzpunkt in denselben rhombischen Täfelchen, wie sie aus Alkohol erhalten werden. Die alkoholische Lösung des Chekenins gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine schwarzviolette Färbung.

Chekenin enthält kein Krystallwasser.

Die Elementaranalyse durch Verbrennung im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd ergab folgende Resultate:

Es lieferten:

I. 0,1957 g Substanz

0,0982 g H_2O = 0,0109 g H = 5,57 Proz.
0,5062 g CO_2 = 0,1380 g C = 70,51 „

II. 0,2452 g Substanz

0,1200 g H_2O = 0,0133 g H = 5,43 Proz.
0,6357 g CO_2 = 0,1733 g C = 70,68 „

III. 0,2146 g Substanz

0,1068 g H_2O = 0,0118 g H = 5,52 Proz.
0,5560 g CO_2 = 0,1516 g C = 70,64 „

Als Mittel: 70,62 Proz. C, 5,50 Proz. H, woraus sich die Formel $C_{12}H_{11}O_3$ ergibt.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}O_3$	Gefunden im Mittel
C	70,93 Proz.	70,61 Proz.
H	5,41 „	5,50 „
O	23,66 „	—

Aus dem früher Mitgeteilten[1]) ist ersichtlich, daſs das an sich in Wasser fast unlösliche Chekenin mit Magnesia eine in Wasser lösliche Verbindung eingeht, aus welcher es sich auf Säurezusatz wieder abscheidet. Der Versuch, diese Magnesiumverbindung rein zu gewinnen, ist mir indessen nicht gelungen.

Ich suspendierte reines Chekenin in Wasser, setzte gebrannte Magnesia hinzu und kochte einige Stunden auf freiem Feuer. Das gelb gefärbte Filtrat enthielt reichlich Magnesia, welche sich jedoch schon unter Einwirkung der Kohlensäure der Luft als kohlensaure Magnesia abscheidet, während das Chekenin unverändert wieder auskrystallisiert. Durch Verdunsten des Filtrates in kohlensäurefreier Atmosphäre erhielt ich nur undeutliche krystallinische Massen, welche eine Magnesiumbestimmung nicht als lohnend erscheinen lieſsen.

Auch die Versuche, ein Silbersalz und Kupfersalz des Chekenins darzustellen, führten zu keinem befriedigenden Ergebnisse.

Einwirkung von Brom. Um eine Bromverbindung darzustellen, löste ich 5,0 g Chekenin in Äther und versetzte allmählich mit so

---

[1]) pag. 671.

viel wasserfreiem Brom, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Beim Abdunsten über Schwefelsäure schieden sich alsbald zwei Körper von verschiedener Krystallform, und zwar gut ausgebildete Säulchen und feine weifse Nadeln, ab. Meine Vermutung, dafs eine einfache und vielleicht eine mehrfach gebromte Verbindung vorläge, bestätigte sich nicht, da in beiden Körpern kein Brom nachzuweisen war.

Die beiden Substanzen wurden, so gut es bei der vorliegenden kleinen Menge möglich war, durch fraktionierte Krystallisation getrennt. Die reichlichere Menge bildete der in Nadeln krystallisierte Körper, dessen Schmelzpunkt bei 176° bis 178° C. (nicht korrigiert) gefunden wurde.

Die Elementaranalysen ergaben aus:

I. 0,2242 g Substanz

$0{,}0870 \text{ g } H_2O = 0{,}0096 \text{ g } H = 4{,}31$ Proz.
$0{,}4765 \text{ g } CO_2 = 0{,}1299 \text{ g } C = 57{,}94$ „

II. 0,2682 g Substanz

$0{,}1102 \text{ g } H_2O = 0{,}0122 \text{ g } H = 4{,}55$ Proz.
$0{,}5875 \text{ g } CO_2 = 0{,}1602 \text{ g } C = 59{,}73$ „

Wenn auch die wenig befriedigende Übereinstimmung dieser beiden Analysen die Aufstellung einer Formel nicht gestattet, so darf aus denselben doch wohl der Schluss gezogen werden, dafs unter der Einwirkung des Broms eine Oxydation des Chekenins stattgefunden hat.

Der in Säulchen krystallisierende Körper wurde in so geringen Mengen erhalten, dafs ich mich auf die Ermittelung des Schmelzpunktes beschränken mufste. Derselbe lag bei 196° C. (nicht korrigiert).

Die Einwirkung von Chlor verlief resultatlos.

Dagegen gelang die Darstellung zweier gut krystallisierter Acetylverbindungen.

Die erste erhielt ich durch halbstündiges Kochen von 5,0 g Chekenin mit Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler. Das fast farblose Endprodukt gofs ich in Wasser, worauf sich bald schwach gefärbte Flocken ausschieden, welche auf dem Filter gesammelt und durch Auswaschen von Essigsäure befreit wurden. Nach der Auflösung in heifsem Alkohol krystallisieren bald gut ausgebildete, sternförmig gruppierte, lange Nadeln aus, welche trotz mehrfachen Umkrystallisierens schwach gefärbt bleiben. Dieselben sind löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, unlöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 142° bis 143° C. (nicht korrigiert).

Krystallwasser enthält diese Acetylverbindung nicht.

Die Elementaranalyse durch Verbrennen im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd ergab folgende Resultate:

Es lieferten:

I. 0,2147 g Substanz
0,0988 g H_2O = 0,0109 g H = 5,11 Proz.
0,5387 g CO_2 = 0,1469 g C = 68,42 „

II. 0,2155 g Substanz
0,1030 g H_2O = 0,0114 g H = 5,30 Proz.
0,5397 g CO_2 = 0,1471 g C = 68,29 „

Als Mittel: 68,35 Proz. C; 5,21 Proz. H.

Die hieraus berechnete Formel $\mathbf{C_{14}H_{13}O_4}$ würde befriedigend für eine Monacetylverbindung des Chekenins $C_{12}H_{11}O_3$ stimmen.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_4$		Gefunden im Mittel
C	68,57 Proz.	68,35 Proz.
H	5,28 „	5,20 „
O	26,15 „	—

Da die Wahrscheinlichkeit vorlag, daſs noch höher acetylierte Verbindungen erhalten werden könnten, behandelte ich weitere 5,0 g Chekenin mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem essigsaurem Natron. Wieder wie oben in Wasser gegossen, scheidet sich das Reaktionsprodukt als weiſse, amorphe Masse aus. Diese durch Auswaschen von anhaftender Essigsäure und essigsaurem Natron befreit, aus heiſsem Alkohol mehrfach umkrystallisiert, wurde schlieſslich in Form feiner, vollständig farbloser, in Alkohol, Äther und Chloroform löslicher Nädelchen erhalten. Der Schmelzpunkt lag um 25 ° C. höher als der der ersten Acetylverbindung, bei 167 ° bis 168 ° C. (nicht korrigiert).

Die Elementaranalyse durch Verbrennen im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd ergab folgende Resultate:

I. 0,2228 g Substanz
0,1037 g H_2O = 0,0115 g H = 5,17 Proz.
0,5438 g CO_2 = 0,1483 g C = 66,56 „

II. 0,2728 g Substanz
0,1275 g H_2O = 0,0141 g H = 5,18 Proz.
0,6703 g CO_2 = 0,1828 g C = 67,00 „

Als Mittel: 66,78 Proz. C; 5,175 Proz. H.

Die hieraus berechnete Formel $C_{16}H_{15}O_5$ würde der Annahme nicht widersprechen, daſs eine Diacetylverbindung des Chekenins $C_{12}H_{11}O_3$ vorlag.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}O_5$	Gefunden im Mittel
C	66,89 Proz.	66,78 Proz.
H	5,22 „	5,17 „
O	27,89 „	—

Mit voller Sicherheit wird sich natürlich die Formel des Chekenins erst dann feststellen lassen, wenn es gelungen sein wird, das Molekulargewicht dieses Körpers zu ermitteln.

Ich studierte endlich noch die Einwirkung von Salpetersäure. Verdünnte Salpetersäure ist auch in der Wärme ohne Einwirkung auf Chekenin. Sehr heftig dagegen wirkt rauchende Salpetersäure (spez. Gewicht = 1,48). Unter starker Entwickelung von salpetriger Säure wird das Chekenin sofort gelöst, und erwärmte ich so lange auf dem Wasserbade, bis keine Entwickelung dieses Gases mehr stattfand. Beim Erkalten erstarrte das Ganze zu einer halbfesten Masse, welche nach dem Abtropfen auf Glaswolle und Waschen mit wenig Wasser gut zwischen Filtrierpapier abgepreſst wurde. Der krystallinische Körper löste sich nun mit intensiv gelber Farbe in Alkohol, Äther und Chloroform leicht, schwerer in Wasser und Petroläther. Aus der Lösung in Alkohol schieden sich aber nur sehr geringe Mengen von Krystallen ab, welche allein durch mehrfaches Behandeln mit Petroläther rein zu erhalten waren. Die so erhaltene Ausbeute, etwa 0,15 g aus 5,0 g Chekenin, genügte natürlich nicht, um eine Analyse vorzunehmen.

Der Körper erwies sich als stickstofffrei (es lag sonach keine Nitroverbindung, sondern offenbar eine Oxydation des Chekenins vor), krystallisierte in kleinen, schon bei Wasserbadtemperatur sublimierenden Nadeln und löste sich im Wasser verhältnismäſsig leicht zu einer stark sauer reagierenden Flüſsigkeit. Der Schmelzpunkt lag bei 180° C. (nicht korrigiert). Da im kleinen vorgenommene Versuche auch ein gut krystallisierendes Zinksalz ergaben, so scheint hier eine Säure vorzuliegen, welche ich leider in Folge von Mangel an Material nicht weiter untersuchen konnte.

Chekenetin.

Wie oben (p. 671) angegeben, wurde dieser Körper aus dem Niederschlag erhalten, welcher auf Zusatz von Bleiessig zu der wässerigen

Lösung des alkoholischen Extraktes erhalten war. Er scheidet sich nach dem Zersetzen des in Wasser verteilten Niederschlages mit Schwefelwasserstoff aus dem Filtrat vom Schwefelblei beim Eindampfen auf dem Wasserbade in geringen Mengen ab. Da die Ausbeute nur sehr gering war und nur 1,7 g reine Substanz aus 50,0 kg Blättern erhalten wurden, muſste ich mich auf das Nothwendigste beschränken.

Die zunächst erhaltene amorphe gelbbraune Masse behandelte ich mehrmals mit Alkohol und erhielt so ein gelbgrünliches mikrokrystallinisches Pulver. Da ich die Bemerkung gemacht hatte, daſs das Tageslicht auf die feuchten Massen zersetzend einwirkte, d. h. die oberen Schichten stets dunkler gefärbt waren, lieſs ich im Dunkeln auskrystallisieren. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig wurden schlieſslich gut ausgebildete gelbe, fast olivfarbige Krystalle erhalten, welche in reinem Zustande in Alkohol und Äther sehr schwer löslich waren. Geringe Verunreinigungen, besonders mit Gerbsäure, mit welcher das Chekenetin gemeinsam vorkommt, befördern die Löslichkeit ungemein und verhindern zugleich die Krystallisation.

Im Kapillarröhrchen bis 300° C. erhitzt, bleibt Chekenetin unverändert.

In alkoholischer Lösung gibt Chekenetin mit Bleiessig einen prachtvoll roten Niederschlag, welcher sich jedoch am Licht dunkler färbt und schlieſslich miſsfarbig wird.

Sehr bemerkenswert sind die Farbenveränderungen, welche Chekenetin bei Behandlung mit wässerigen Alkalien zeigt. Verreibt man Spuren des Chekenetins mit Wasser und setzt geringe Mengen Alkali, am besten Ammoniak, hinzu, so tritt sofort eine smaragdgrüne Färbung auf, welche bald in dunkelblau, violett und schlieſslich in zwiebelrot übergeht. Bei Anwendung von viel Alkali geht diese Farbenveränderung sehr schnell vor sich. Aus der Reinheit der auftretenden Farbentöne läſst sich sehr gut auf die Reinheit der Substanz schlieſsen, da schon geringe Mengen einer Verunreinigung Miſsfärbungen bedingen.

Krystallwasserbestimmungen.

I. 0,210 g lufttrockene Substanz verlor bei
130° bis 140° C. 0,0162 g H_2O = 7,74 Proz.

II. 0,3045 g lufttrockene Substanz verlor bei
130° bis 140° C. 0,0238 g H_2O = 7,81 Proz.

Das Krystallwasser haftet sehr fest an und ist erst durch Erhitzen auf 130 bis 140° C. vollständig zu entfernen.

Die Elementaranalyse durch Verbrennen im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd ergab folgende Resultate:

Es lieferten:

I. 0,194 g krystallwasserfreie Substanz

0,0588 g H_2O = 0,0065 g H = 3,35 Proz.
0,4002 g CO_2 = 0,1091 g C = 56,25 „

II. 0,1949 g krystallwasserfreie Substanz

0,0560 g H_2O = 0,0062 g H = 3,18 Proz.
0,3992 g CO_2 = 0,1088 g C = 55,85 „

III. 0,2807 g krystallwasserfreie Substanz

0,0798 g H_2O = 0,0088 g H = 3,12 Proz.
0,5752 g CO_2 = 0,1568 g C = 55,88 „

Als Mittel: 55,94 Proz. C; 3,21 Proz. H.

Die aus den Analysen und dem Krystallwasserverlust berechnete Formel = $\mathbf{C_{11}H_7O_6 + H_2O}$.

	Berechnet auf $C_{11}H_7O_6$	Gefunden im Mittel
C	56,17 Proz.	55,94 Proz.
H	2,98 „	3,21 „
O	40,86 „	—

Berechnet auf ein Molekul Krystallwasser	Gefunden im Mittel
7,65 Proz.	7,77 Proz.

Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Acetylverbindung des Chekenetins, welche aus Alkohol in feinen, vollständig farblosen Nadeln auskrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 202° C. (nicht korrigiert.)

Leider war es mir nicht möglich, diesen interessanten Körper weiter zu untersuchen.

Die Bildung einer farblosen Acetylverbindung und das sonstige Verhalten des Chekenetins lassen mich vermuten, dafs dieser Körper vielleicht dem Quercetin nahe steht.

Chekenbitter.

Der in den Chekenblättern vorkommende aufserordentlich bitter schmeckende Körper, welchen ich mit dem Namen Chekenbitter bezeichne,

ist amorph, von unangenehmem Geruch, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, wässerigen Alkalien und kohlensauren Alkalien, überhaupt fast in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser und Petroläther. Aus allen Lösungsmitteln bleibt eine zähe, nicht ganz austrocknende, braune, durchscheinende Masse zurück, welche ich wegen mangelnder Kriterien ihrer Reinheit keiner Elementaranalyse unterwerfen wollte. Der Bitterstoff ist stickstofffrei. Aus alkoholischer Lösung wird er durch Wasser, besonders gut auf Zusatz einer kleinen Menge Säure, in gelben Flocken abgeschieden, welche nach dem Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure ein amorphes, gelbbraunes Pulver darstellen. Dieses Pulver zerfliefst bei etwa 80° C. und stellt dann wieder die durchscheinende, zähe Masse dar.

Salpetersäure wirkt unter aufserordentlich starker Entwickelung von salpetriger Säure vollständig zersetzend ein.

Da die Möglichkeit vorlag, dafs der Bitterstoff glukosidischer Natur sei, kochte ich denselben in Wasser suspendiert längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure. Hierbei trat indessen keinerlei Veränderung auf und war auch in dem farblosen Filtrat keine Spur Zucker enthalten.

Einige Tierversuche ergaben schliefslich noch die völlige Ungiftigkeit des Chekenbitters.

Der Nachweis kleiner Mengen Cholins gelang mir in dem Rückstande des von allen übrigen oben beschriebenen Bestandteilen befreiten wässerigen Auszuges des alkoholischen Extraktes. Aufserdem waren hierin nur noch grofse Mengen Zucker und anorganische Salze zu konstatieren.

Die mikroskopische Wasseruntersuchung.

Die Frühjahrsüberschwemmungen machen sich im heifsen Sommer durch besondere Krankheitsepidemien bemerkbar. Die verschiedensten Gegenden Deutschlands hatten in diesem Jahre mehr oder weniger stark unter diesen Überschwemmungen zu leiden und die Zeit beginnt jetzt, wo die Folgen der Wassersnot sich bei Menschen und Tieren zu erkennen geben. Wenn auch das Gespenst der Cholera bis heute nicht

auftrat, so haben wir ja leider genug einheimische Infektionen, die beim epidemischen Auftreten sehr böse Gäste sind. Wie die Infektionen mit dem Grundwasser zusammenhängen, ist bekanntlich noch nicht aufgeklärt, Thatsache ist es, dafs bei hohem Grundwasserstande eine Verunreinigung der Brunnen stattfindet und dafs ein mit organischen Stoffen infiziertes Wasser immer reich an entwickelungsfähigen Spaltpilzen ist. Dann ist es eine allgemeine Erfahrung, dafs in Orten mit verunreinigtem Wasser verschiedene Infektionskrankheiten heftiger auftreten als in Orten mit guter Wasserversorgung. Jedenfalls ist die Lebensdauer der verschiedenen pathogenen Pilze in der Erde eine längere als im Wasser; sonst könnte man die Erscheinung nicht erklären, dafs ein Brunnen heute infiziert ist, morgen frei von Pilzen und nach kurzer Zeit wieder von neuem infiziert ist, je nachdem das Grundwasser steigt und fällt. Es wäre wohl möglich, dafs die Kloakenwasser immer die pathogenen Elemente enthielten, aber auch hierüber fehlen noch die analytischen Belege.

Von den verschiedenen Infektionen, wie Durchfall, Ruhr, Cholera nostras, Malaria und typhösen Krankheiten, ist der Abdominaltyphus am bemerkenswertesten, weil die Untersuchung auf Typhusbazillen am häufigsten verlangt wird.

Leider tritt bereits jetzt, Mitte Juni, der Typhus in den verschiedensten Überschwemmungsgebieten epidemisch auf und die Wasseruntersuchungen werden zur Notwendigkeit. Dafs hier die chemische Analyse keine festen Anhaltspunkte gibt, dürfte wohl allgemein bekannt sein. Ein chemisch gutes Trinkwasser „kann“ Typhusbazillen enthalten, ein chemisch schlechtes Trinkwasser enthält oft keine Typhusbazillen. Daher ist der bakteriologische Nachweis unbedingt notwendig.

Schwer ist diese Untersuchung nicht, und auch für diejenigen Kollegen, welche nicht so mit den bakteriologischen Arbeiten vertraut sind, dürfte es leicht sein, nach dem folgenden Verfahren die Untersuchung zu übernehmen. Es ist doch heute eine Ehrensache für den deutschen Apotheker, die bescheidensten chemisch-mikroskopischen Untersuchungen zu machen und nicht aus „Mangel an Zeit“ von der Hand zu weisen. Das einzig notwendige Instrument für die Bakterienuntersuchung ist ein mittleres Mikroskop mit ca. 400facher Vergröfserung. Alle übrigen Utensilien, wie Platten, feuchte Kammer, Thermostat etc., kann man umgehen. Es genügt, eine Gelatinekultur anzulegen, die Kulturpunkte makroskopisch zu prüfen und dann unter dem Mikroskop

die Form der Pilze festzustellen. Gerade diese Merkmale sind für die Typhusbazillen hinreichend charakteristisch, um beim Auftreten einer Epidemie die vorläufige Schliefsung des betreffenden Brunnens zu verlangen.

Die Nährgelatine.

Zu Wasserkulturen benutzt man am besten eine Fleischextrakt-Peptongelatine.

Man digeriert 10,0 gekochtes Hühnereiweifs mit 10 Tropfen Salzsäure und 200 g Wasser, bis das Eiweifs auf kleine Reste aufgelöst ist, dann setzt man 2 g Fleischextrakt zu und filtriert.

In einer Porzellanschale von ca. 1 l Inhalt erweicht man 25 g weifse Gelatine mit $^1/_2$ l Wasser, giefst das Wasser nach Verlauf einer halben Stunde ab und giefst zu der gequollenen Gelatine die Peptonlösung. Nach 12 Stunden wird diese Mischung aufgekocht, während des Kochens mit einem zu Schaum geschlagenen Eiweifs und 30 g Spiritus gemischt, tüchtig umgerührt und, nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, durch ein Wattefilter filtriert. Die Gelatinelösung mufs vollkommen durchsichtig klar und goldgelb sein, die Reaktion mufs vollkommen neutral bleiben, sollte noch eine saure Reaktion vorherrschen, so setzt man vor dem Filtrieren einen Theelöffel voll reinen kohlensauren Kalk zu.

Das ist die bekannte Nährgelatine, die man zu allen bakteriologischen Wasseruntersuchungen verwenden kann. Es hat sich nun herausgestellt, dafs die verschiedenen Spaltpilze in Gelatine mit Zusatz von Anilinfarben verschieden gut wachsen und dafs die gut wachsenden Pilze die Farbe direkt aus dem Nährsubstrat aufnehmen. Für Typhusbazillen benutzt man Phloxinrot (dasselbe kann von Dr. G. Grübler in Leipzig[1]) bezogen werden). Eine wässerige einprozentige Lösung dieser Farbe wird zu 5 Proz. der Nährgelatine beigemischt, auf die bereitete Menge, von ca. 200,0 nach dem Filtrieren, setzt man 10 ccm der Phloxinlösung. In dieser gefärbten Nährgelatine wachsen die Typhusbazillen ebensogut als in der ungefärbten Gelatine, nehmen eine lebhafte rote Farbe an und behalten diese, wenn auch die gefärbte Gelatine farblos geworden ist. Durch diese Farbstoffe lassen sich verschiedene Pilze trennen; z. B. wächst der Pilz der Kaninchenseptichaemie in Vesuvin, nicht in Gentianviolett; Hühnercholera in Gentianviolett, dagegen nicht

---

[1]) Dr. Grübler, Farbstoffe und Reagentien, Leipzig, Dufourstrafse.

in Vesuvin; Koch's Choleraspirillen nicht in Methylviolett; Finkler Prior's Spirillen wachsen dagegen gut in Methylviolett.

Die rot gefärbte Nährgelatine wird sodann heifs in sterilisierte Flaschen gefüllt.

Die mit gutem Kork verschlossenen Gläser[1]) — am besten weifse 100 g-Flaschen — erwärmt man im Trockenschrank, so dafs die Wärme von 150 ⁰ C. ca. eine Stunde innegehalten wird. In die abgekühlten Gläser bringt man je 15 bis 20 ccm der Nährgelatine und verschliefst heifs mit dem Kork, der dann durch einen Champagnerknoten gesichert wird.

Am nächsten Tage beginnt das Sterilisieren dieser Gläser. Man nimmt einen gewöhnlichen Blechtopf, welcher in halber Höhe durch eine Blechplatte geteilt ist. Ein Küchentopf kann mit Hilfe einiger Salbentöpfe und einer runden Blechplatte leicht hergerichtet werden, so dafs die Platte auf den Salbenkruken ruht. Der Topf wird einige Zoll hoch mit Wasser gefüllt, dann stellt man die Gelatinegläser auf die Blechplatte und legt den Deckel auf. Dieser Topf wird fünf Tage hintereinander jeden Tag eine Stunde lang auf Kochhitze gebracht, wobei das verdunstete Wasser zu ersetzen ist. Nach dem fünfmaligen Erwärmen ist die Sterilisation beendet.

Früher wurden die Gläser mit Watte geschlossen, ich wende jedoch absichtlich Kork an, weil bei längerem Aufbewahren der Gläser unter Watteverschlufs die Gelatine austrocknet. Diese mit Kork geschlossenen Gläser hielten sich unbegrenzte Zeit.

Früher wurden die Wasserproben mit der Gelatine gemischt und auf Glasplatten gegossen, auch dieses Verfahren habe ich verlassen und empfehle zur Wasseruntersuchung das folgende, welches praktisch und einfach ist. Zur Erläuterung desselben kann ich die Probenahme vorausschicken. Es ist notwendig, dafs die Wasserproben am selben Tage mit Gelatine angesetzt und es ist zu wünschen, dafs die Proben möglichst direkt noch in derselben Stunde gemacht werden. Nach Verlauf einer Stunde ist der Bakteriengehalt in einem Probewasser ein ganz anderer, als in dem Brunnen-, Quell- oder Leitungswasser.

Wasserproben gleich nach Entnahme untersucht enthalten entweder keine, wenig oder viele Keime, dieselben Wasser nach zehn Stunden langem Stehen verhalten sich immer anders als die ersteren.

---

[1]) Auch vierkantige flache Glasflaschen haben sich gut bewährt.

Nachstehende Tabelle einiger Wasserproben wird die Verhältnisse am besten klar machen.

No.	Wasser.	Temperatur.	Äufsere Beschaffenheit.	Geschmack.	Zahl der Keime gleich nach der Entnahme.	
						nach Stunden.
1	Juli 1887	10⁰R.	klar, farblos	gut	0	10 St. = 3
2	„	10⁰R.	„ „	„	25	„ „ = 0
3	„	10⁰R.	„ „	nicht schlecht	16	„ „ = 100
4	„	10⁰R.	„ „	„	0	„ „ = 0
5	„	9⁰R.	„ gelblich	„	120	„ „ = 100
6	„	10⁰R.	„ farblos	schlecht	10	„ „ = 30
7	„	10⁰R.	„ „	gut	20	„ „ = 0
8	Aug. 1887	10⁰R.	„ „	„	10	„ „ = 23
9	„	10⁰R.	„ „	„	3	„ „ = 0 48 „ =1000
10	„	10⁰R.	„ „	„	50	„ „ =1500
11	„	10⁰R.	„ „	„	120	10 „ = 100
12	„	10⁰R.	„ „	„	60	„ „ = 5
13	„	10⁰R.	„ „	„	2	„ „ = 5
14	„	13⁰R.	„ gelblich	schlecht	tausende	tausende
15	„	13⁰R.	„ farblos	nicht gut	unzählige	—
16	„	14⁰R.	„ „	„	12	10 St. = 14
17	„	10⁰R.	„ „	gut	5	„ „ = 40 36 „ =unz.
18	„	10⁰R.	„ „	„	10	10 „ = 2
19	„	10⁰R.	„ „	„	3	„ „ = 9
20	„	10⁰R.	„ „	„	700	11 „ = 150

Aus der Tabelle ersieht man, dafs der Gehalt an Pilzkeimen ein ungeheuer schwankender ist und dafs es wohl notwendig ist, die Wasserproben gleich nach der Entnahme mit Gelatine zu mischen. Dieses ist der Grund, dafs ich die Wasserproben sofort an Ort und Stelle mit Gelatine mische, und deshalb wurde die Gelatine in Flaschen mit Kork gebracht. Die Mischung und Probenahme ist persönlich zu machen.

Man pumpt aus dem Brunnen den oberen Wasserstand aus, läfst aus der Wasserleitung erst einen Teil Wasser abfliefsen etc., sorgt also dafür, dafs man das Wasser aus möglichster Tiefe, möglichst kalt bekommt. Dann fängt man ein Wasserglas voll auf, füllt die Pipette und läfst 1 ccm in die Gelatineflasche, welche vorher in heifsem Wasser erwärmt wurde, einfliefsen. Beim Mischen mufs die Gelatine flüssig und darf nicht über 40⁰ C. warm sein. Nachdem das Kubikcentimeter Wasser eingeflossen, setzt man den Kork auf, schüttelt durch und läfst die Flasche auf einem Tisch umrollen.

Um die Abkühlung zu beschleunigen, kann man die Flasche in einen Eimer kaltes Wasser halten und langsam um die Längsachse rotieren lassen, bis die Gelatine erstarrt ist. Nach dem Festwerden soll die Gelatine einen gleichmäfsigen Wandbelag im Innern der Flasche bilden. Es ist zweckmäfsig, von jedem Wasser 2 Probeflaschen anzusetzen. Man bezeichnet die Korke der Flaschen durch ein Merkzeichen, wie sich das von selbst versteht. Ich glaube, dafs diese Methode gerade für den Apotheker zu empfehlen ist, der sich einen Vorrat von 50 bis 100 Gelatineflaschen halten kann, der aufserdem in Zeit von einer Stunde ca. 20 bis 30 Brunnen, je nach der Entfernung, untersuchen und Probenahmen machen kann, und endlich viele unnütze Nebenartikel, wie Nivellierapparat, feuchte Kammer, Sterilisationskasten für Glasplatten etc. etc., umgeht, dabei aber ebenso sicher arbeitet.

Nach der Probenahme legt man die Flaschen zu Hause entweder längs in einen Kasten oder stellt sie aufrecht hin. Nach Verlauf von 1 bis 4 Tagen findet man die Kulturpunkte mit blofsem Auge. Jeder entwickelungsfähige Pilz bildet eine Kolonie von Pilzen, welche nur aus der einen Spezies besteht. Bekanntlich gibt es Pilze, die die Gelatine verflüssigen, und andere, die dieses nicht thun. Wollte man täglich die Flaschen drehen und wenden, so würden die flüssigen Teile der Gelatine bald alles infizieren und an Reinkultur wäre kein Gedanke; man soll deshalb die Flasche in der Lage lassen, die sie am ersten Tage innehat. Die verflüssigten Teile senken sich natürlich nach dem tieferen Teile, ohne die oberen Partien zu infizieren. Jeden Morgen zählt man die Keime durch und je nach der Temperatur unterbricht man die Kultur am zweiten, vierten, achten Tage.

In ungefärbter Gelatine bilden die Typhusbazillen grauweifse Punkte, die etwas nach der Tiefe gesenkt sind, sie verflüssigen die Gelatine nicht und bei einer ca. 50fachen Vergröfserung und durchfallendem Lichte sieht man die Kolonien aus schwach granulierten gelbbräunlichen Häufchen zusammengesetzt. Mit der Zeit breiten sich die Kolonien oberflächlich in dünnem Belag aus, der Kernpunkt sinkt dabei etwas tiefer. Andere Bazillen, die häufig im Wasser gefunden werden und ebenfalls die Gelatine nicht verflüssigen, bilden mehr oder weniger erhabene Pnnkte, die der Gelatine wie Perlen oberflächlich aufliegen. Auch entwickeln sich in letzterer Weise verschiedene weifse Hefen, die in fast allen Wassern vorkommen oder aus der Luft oberflächlich aufgefallenen Keimen ihr Dasein verdanken.

In der gefärbten Gelatine bilden die Typhusbazillen dunkelrote Punkte, welche von einem hellen Hof umsäumt sind. Die Bazillen nehmen den Farbstoff begierig auf und entfärben daher die umgebende Gelatine. Auch diese roten Punkte zeigen unter dem Mikroskop den schwach granulierten Inhalt. Daneben findet man weifse Punkte, von solchen Pilzen herrührend, die keinen Farbstoff aufnehmen, zuweilen weifse und grüne Flecke von Schimmelpilzen und dunkelrote Blasen flüssiger Gelatine, die durch verflüssigende Bazillen hervorgebracht wurden. Sollte ein Wasser im 100 ccm-Gläschen mehr als 50 bis 100 Keime enthalten, so wird die Trennung schwieriger und es ist angebracht, eine neue Kultur mit weniger Impfwasser anzulegen. Man setzt dann der Gelatine statt 1 ccm vielleicht nur 1 bis 2 Tropfen Wasser zu und verfährt wie oben.

Bis soweit konnte die Untersuchung bei dem geschlossenen Gläschen gemacht werden. Um weiter die Bazillen selbst zu untersuchen, ist ein Zerbrechen der Gläser nicht zu umgehen.

Man wickelt das Glas in ein Stück Papier und schlägt einmal kräftig auf die Wölbung, so dafs kleinere Bruchstücke vermieden werden. Die Kolonien können bei schwacher Vergröfserung nochmals durchgemustert werden. Man wählt dann zur Anfertigung des Präparates einen Punkt, der möglichst allein steht und möglichst weit von anderen Punkten entfernt ist. Je kleiner der Punkt ist, desto reiner ist in der Regel die Kolonie. Man streicht nun mit einer frisch geglühten Platinschlinge ein Partikelchen auf ein Deckgläschen und verreibt dasselbe mit etwas reinem Wasser, legt das Deckglas auf den Objektträger und untersucht bei ca. 400facher Vergrösserung.

Die Typhusbazillen haben im Durchschnitt ein Drittel der Länge eines roten Blutkörperchens und sind an sich etwa dreimal so lang als breit. Die Enden der Bazillen sind schwach abgerundet. Bei hinreichender Wärme sieht man eine schwache Eigenbewegung der Stäbchen, die besonders bei jüngeren Kulturen und bei ca. 15 Wärmegraden am besten wahrzunehmen ist. Die Bazillen bilden endständige Sporen. Die Sporenbildung geht am stärksten bei ca. 30 bis 40° C., schwächer bei 20 bis 30° C. und sehr spärlich bei 15 bis 20° C. vor sich. Unter 12° C. Wärme hört die Sporenbildung dagegen auf. Die Sporen treten durch lebhafteren Glanz und durch die stärkere Tinktion gegenüber dem Protoplasma der Bazillen hervor. Während bei Kulturen in ungefärbtem Nährsubstrat die nachträgliche Färbung der Bazillen

sehr schwer ist und diese Sporen den Farbstoff gar nicht aufnehmen, färben sich die Sporen in der Phloxinrotgelatine lebhaft. Diese Sporen haben eine ovale Form, sind teils am Ende der Bazille befestigt, teils schwimmen sie frei in der Flüssigkeit. Bis vor kurzem war die Existenz von Sporen bei Typhusbazillen noch sehr zweifelhaft. Fränkel sagt darüber in seinem Grundriſs der Bakterienkunde: „Eine ebenso wichtige als schwer zu entscheidende Frage ist es, ob die Typhusbazillen Sporen bilden."

Birch-Hirschfeld in Leipzig hat die Sporen zuerst durch bestimmte Färbung im hängenden Tropfen im vorigen Jahre nachgewiesen, nachdem freilich Gaffky in seiner Arbeit „Zur Ätiologie des Abdominaltyphus" 1882/83 die Sporenbildung bei $+ 37^0$ C. sicher erkannt hatte, bei Zimmertemperatur jedoch den Nachweis nicht liefern konnte.

Die Sporen sind gegen höhere Wärmegrade weniger widerstandsfähig als die der übrigen Spaltpilze. Einstündiges Erwärmen einer sporenhaltigen Kultur auf 60^0 C. vernichtet jede Entwickelungsfähigkeit. Dagegen halten sich sporenhaltige Bazillen in trockenem Zustande wochenlang entwickelungsfähig. Sporenfreie Kulturen, die bis zu 15^0 Wärme gewachsen sind, werden bei 60^0 schon in einer halben Stunde sicher getötet. Fränkel behauptet, daſs die Bazillen schon in 10 Minuten bei $+ 60^0$ C. getötet werden. Jedenfalls sind die Sporen resistenter gegen Wärme als sporenfreie Bazillen.

Die den Typhusbazillen früher als eigentümlich zugeschriebenen hyalinen Punkte dürften sich wohl mit den Sporen decken, wenigstens sieht man von diesen hyalinen Punkten bei der Kultur in gefärbter Gelatine nichts.

Ist es geglückt, diese Merkmale der Kulturpunkte in der Gelatine aufzufinden und decken sich die mikroskopischen Befunde mit den beschriebenen Eigentümlichkeiten der Typhusbazillen, so liegt es nahe, daſs in der That diese Pilze vorliegen. Um jedoch sicher zu gehen, ist noch eine Kultur auf gekochten Kartoffeln anzulegen, weil dieselbe für die Natur des Typhuspilzes spezifisch und in Verbindung mit den anderen Merkmalen sicher beweisend ist. Man könnte ja noch Tierversuche anstellen, aber davon rate ich ab, weil für die Bestimmung der Typhusbazillen der makroskopische Befund der Gelatinekultur, der mikroskopische Nachweis der kurzen Stäbchen und die eigentümlichen Erscheinungen der Kartoffelkulturen als hinreichende Merkmale gelten können.

Die Kartoffeln werden gründlich gereinigt und mit der Schale in eine Lösung von 1:1000 Sublimat eine halbe Stunde eingelegt, dann eine halbe Stunde gekocht. Man schneidet die Kartoffel mit einem durch die Flamme gezogenen Messer in zwei Hälften und bringt in die Mitte der Hälfte oberflächlich einen Strich der Kulturkolonie, welche mit einer frisch geglühten Platinnadel der Gelatine entnommen wird.

Die Kartoffel legt man sofort auf einen Teller unter ein umgestürztes Becherglas.

Gaffky beschreibt die Kartoffelkultur in folgender Weise:

„So behandelte Kartoffelflächen lassen im Laufe der folgenden Tage für das bloſse Auge nur geringe Veränderungen erkennen. Die besäten Flächen scheinen wohl ein etwas gleichmäſsigeres und feuchtes Ansehen zu besitzen, doch sieht man makroskopisch von einem Wachstum nichts. Versucht man aber — etwa nach 48 Stunden — mit der Platinnadel von der Oberfläche eine geringe Menge zur mikroskopischen Untersuchung zu entnehmen, so erhält man den Eindruck, als ob die ganze Fläche in eine zusammenhängende resistente Haut verwandelt wäre, ohne daſs sich von Eintrocknung auch nur eine Spur wahrnehmen lieſse. Von welcher Stelle der Oberfläche man aber auch ein minimales Kartoffelstückchen entnehmen mag, überall, auch an den nicht besäten Partien, findet man bei der mikroskopischen Untersuchung in ganz überraschenden Mengen die beweglichen verimpften Bazillen, meist von der gewöhnlichen Länge, zum Teil aber auch in Form längerer Scheinfäden. Die ganze Oberfläche scheint fast nur aus den Bazillen zu bestehen, welche sich in gleicher Weise wie die in der Gelatine gezüchteten mit Anilinfarben nur mäſsig intensiv färben.

Diese Art des Wachstums auf der Kartoffel ist ganz charakteristisch. Sie hat auch bisher die Typhusbazillen von allen ähnlichen Organismen leicht unterscheiden lassen."

Durch diese in allen Fällen sich gleichbleibenden Wachstumseigentümlichkeiten mit Nährgelatine und gekochten Kartoffeln sind die Typhusbazillen von den ähnlichen Organismen leicht und sicher zu unterscheiden.

Ich denke, daſs diese Untersuchungen bei ihrer ungeheuren Einfachheit und dabei verbunden mit der absoluten Sicherheit gewiſs von jedem Apotheker ausgeführt werden können. Man möge mir diesen Hinweis verzeihen, aber ich weiſs aus Erfahrung, daſs sich sehr viele Kollegen vor den mikroskopischen Bakterienuntersuchungen scheuen und sich damit entschuldigen, daſs zu diesen Arbeiten groſse Übung und

viele technische Hilfsmittel gehörten. Beides ist nach dieser Methode nicht der Fall, und wenn man nur etwas subtil bei der Darstellung der sterilisierten Nährgelatine verfährt, so mufs jede Untersuchung gelingen. Wenn man die Gläser mit dem Nährsubstrat 14 Tage ruhen läfst, bevor man dieselben benutzt, so ist der Beweis gebracht, dafs an sich in der Nährmasse keine Keime vorhanden waren und dafs die entwickelten Keime allesamt aus der Wasserprobe stammen. Es versteht sich ja von selbst, dafs man keine Analyse mit unreinen Reagentien machen kann, und die gefärbte Nährgelatine ist das Reagens auf die pathogenen Spaltpilze.

Was nun das Vorkommen der Typhusbazillen im Wasser betrifft, so haben die seitherigen Erfahrungen ergeben, dafs diese pathogenen Pilze in jedem Wasser und zu jeder Zeit vorkommen können. Die chemische Analyse des Wassers gibt uns leider durchaus keine Anhaltspunkte betreffs der Gegenwart von Spaltpilzen überhaupt und von Typhuspilzen im besonderen.

Da die Thyphusbazillen echte resistente Sporen bilden, so ist darin allein schon die Möglichkeit einer wiederholten Wiederkehr der Pilze in demselben Wasser gegeben. Inwieweit die Vermehrung allein im Wasser und von da die Verbreitung in den Tier- und Menschenkörper geschieht, ist noch unbekannt. Es ist ja Thatsache, dafs alle höheren Schmarotzer einen Kreislauf von einem Tier resp. einer Pflanze durch einen anderen Organismus, durch Wasser und Erde, Sümpfe oder Kloaken, durchlaufen und die höheren Tiere nur in einem bestimmten Entwickelungsstadium behalten. So ist es bei den Eingeweidewürmern, bei den Trichinen, bei einigen Pflanzenschmarotzern, so ist es wahrscheinlich bei den Milzbrandbazillen, und vielleicht finden sich auch für die übrigen Erreger epidemischer Mykosen bestimmte Wechselwirte, die wir noch nicht kennen und deren Vernichtung uns daher noch nicht nahe liegt. Ich erinnere hier an die Verbreitung der Pilze durch unsere Stubenfliegen; über den Gegenstand habe ich meine Untersuchungen bereits im Jahre 1884 im „Archiv für Hygiene“ veröffentlicht. Die Fliegen verzehren die Spaltpilze mit der vorgesetzten Nahrung, diese Spaltpilze werden in den Fliegen nicht getötet, sondern mit den Dejektionen wieder abgesetzt und gehen in den Staub der Luft über. Auf diese Weise werden unzählige Pilzkeime aus dem Auswurf Kranker, aus gefallenen Tieren, aus Kloakenwasser und aus faulenden Kadavern in die Luft gebracht, und nicht allein in die Luft, sondern durch die

unappetitlichen Gäste auf unsere Nahrungsmittel übertragen. Dafs Tierseuchen durch Fliegen verbreitet werden, habe ich in meiner citierten Arbeit speziell nachgewiesen durch die Infektion des Schweinerotlaufs. Es ist also nicht ausgeschlossen, dafs die Typhusbazillen in der Erde oder im Wasser einen Wechselwirt finden und dort eine weitere Vermehrung durchmachen. Die Versuche haben aber auch ergeben, dafs sich die Pilze unter 12° C. ziemlich lebhaft vermehren, jedoch keine Sporen bilden. Diese sporenfreien Bazillen sterben im Wasser in Zeit von 7 bis 30 Tagen ab, und wenn nicht immer von neuem frische Zufuhr an Sporen in das Wasser gelangt, so darf man annehmen, dafs nach Verlauf von 30 Tagen ein typhöses Wasser wieder gesund ist.

Wie erwähnt, können die Typhuspilze in allen Wässern vorkommen, nicht nur in Erdwässern, sondern selbst in destilliertem Wasser und in Selterswásser sind dieselben gefunden.

Interessant ist die Entstehung einer Typhusepidemie durch den Genufs infizierten Selterswassers in Mainz im Jahre 1884. Bis dahin hatte man wenigstens dieses Wasser für pilzfrei gehalten, aber die Untersuchungen des Reichs-Gesundheitsamtes belehren uns auch hierüber eines anderen.

In frischem Selterswasser sind immer Spaltpilze vorhanden, welche von 50 zu 100 bis zu unzähligen schwanken. Im Selters, welches aus Leitungs- oder Brunnenwasser bereitet ist, sind in der Regel weniger Keime als im Selters aus destilliertem, und hier weniger als im filtrierten destillierten Wasser. Nach Leone's Untersuchungen fanden sich im Jahre 1886 in München im Leitungswasser von Brunnthal im Kubikcentimeter = 115 Keime, im frischen Selters, bereitet in der Münchener Hofapotheke aus dem Brunnthaler Leitungswasser, unmittelbar nach der Herstellung im Kubikcentimeter = 185 Keime. Dasselbe Wasser enthält also unter Umständen nach der Verarbeitung zu Selters mehr Keime als das Wasser vor der Verarbeitung. Hochstetter fand, dafs die kohlensauren Wasser im allgemeinen aufserordentlich keimreich sind und dafs der Keimgehalt im Kubikcentimeter von unter 100 bis 75 000 bis Millionen schwankte. In Flaschen mit Patentverschlufs waren weniger Keime als in Flaschen mit Korkverschlufs. Die Mehrzahl der Kolonien bestand aus Bazillen. Nach Verlauf von 5 Tagen fand Leone in dem Selters mit 186 Keimen nur noch 87 Keime, nach 10 Tagen nur noch 30 Keime, nach 20 Tagen nur noch 20 Keime; es ist also nur das frische Selters zu verwerfen, da ein 4 Wochen

altes Wasser in den meisten Fällen keimfrei geworden ist. Einige pathogene Pilze sterben im Selters noch bedeutend schneller. So fand Hochstetter (Mitteilungen aus dem Reichs-Gesundheitsamte II, 1887), dafs die Choleraspirillen, die Finkler Prior'schen Spirillen, die Kaninchen-sepsis und die Milzbrandbazillen schon in einigen Stunden im frischen Selters absterben, wenn die Pilze in bedeutender Menge in Reinkultur zugesetzt waren. Die Typhusbazillen und verschiedene nicht pathogene Pilze blieben einige Tage bis einige Wochen entwickelungsfähig. Die Sporen der Milzbrandpilze schienen sich dauernd im Selters zu konservieren. Eine Infektionsgefahr durch Selters ist nach diesen Untersuchungen in Bezug auf Cholera asiatica und Cholera nostras sehr gering, gröfser dagegen schon in Bezug auf Typhus.

Dafs ein Leitungswasser häufig zu grofsartigen Epidemien Veranlassung geben kann, beweist eine solche Epidemie in Zürich.

Dort erkrankten im Sommer 1884 am Typhus 1600 Personen so plötzlich, dafs die Ursache der Seuche bei Ärzten und im Publikum in einer Wasservergiftung gesucht wurde. Es stellte sich denn auch heraus, dafs diejenigen Häuser mit Wasserleitung befallen wurden, während die Häuser ohne Wasserleitung immun blieben. Als eklatanter Beweis wurde angeführt, dafs in einem Lehrerseminar zum Trinken regelmäfsig das Wasser einer nahe gelegenen Quelle benutzt wurde. Nur am 1. und 2. April machte man davon eine Ausnahme, da infolge von Examina die Hausordnung gestört wurde, man trank Wasser aus der Leitung. Als sich dann die Mehrzahl der Zöglinge nach sehr verschiedenen Richtungen entfernte, kamen unter ihnen zahlreiche Erkrankungen am Typhus auswärts vor. Durch Sistierung der Wasserleitung wurde die Ausbreitung der Epidemie beschränkt.

Früher hielt man infolge der chemischen Werte diejenigen Wasser aus der Nähe von Senkgruben, Kirchhöfen etc. für besonders ungesund. Aber auch diese Annahme ist nur bedingt richtig, denn die Beschaffenheit des Untergrundes ist von solchem Einflufs auf den Keimgehalt des Wassers, dafs diese aus der Nähe der erwähnten Orte stammenden Wasser oft weniger Keime enthalten, als die aus sogenannten gesunden Lagen stammenden Wasser.

Eine starke Sandschicht filtriert und reinigt ein Schichtwasser besser, als ein halb humusartiger oder lehmreicher Boden.

Auch der Umstand, dafs ein Brunnen vielleicht seit 2 bis 3 Menschenaltern in Gebrauch ist und niemals ungesunde Verhältnisse bekannt

geworden sind, dafs in der Umgebung seit Menschengedenken keine Typhusfälle vorgekommen sind, schliefst es nicht aus, dafs nun plötzlich ein solcher Brunnen mit Typhusbazillen infiziert wird und folglich einen endemischen Typhus erzeugen mufs.

Es ist also in allen Fällen angebracht, sich niemals durch vorgefafste Meinungen über ein Wasser bestimmen zu lassen. Nur die bakteriologische Untersuchung gibt uns Sicherheit, ob das Wasser gut oder nicht gut ist. Nun fand Kraus, dafs die Typhusbazillen aus Brunnenwasser schon nach 7 Tagen verschwinden können. Auch mit dieser Thatsache mufs man rechnen. Denn wenn eine Typhuserkrankung durch Trinkwasser hervorgerufen ist, so kann ein ziemlicher Zeitraum bis zum Erkennen der Krankheit seitens der Ärzte verlaufen. Gerade der Typhus zeichnet sich dadurch aus, dafs die Vorhererscheinungen der Krankheit sehr mannigfaltig sind, dafs sogar die rechte Krankheit erst erkannt wird, wenn der Fall sich seinem letalen Ende zuneigt. Es können also Fälle vorkommen, wo eine Erkrankung durch Brunnenwasser verursacht ist, die Untersuchung des Wassers jedoch zu einer Zeit vorgenommen wird, wo keine Pilze mehr im Wasser vorhanden sind. Man darf in einem solchen Falle nicht das Vertrauen zu seiner Untersuchung verlieren. Weder ein positives noch ein negatives Untersuchungsresultat sollte eine wiederholte Wasseruntersuchung ausschliefsen. War das Resultat positiv, so ist der betreffende Brunnen selbstverständlich auf 3 Wochen zu schliefsen. Nach Ablauf dieser Zeit mufs die Untersuchung wiederholt werden, um zu sehen, ob nun auch die Typhuskeime verschwunden sind. War das Resultat negativ, so dürfte es geraten sein, die verdächtige Quelle in Zeiträumen von 8 zu 8 Tagen wieder zu untersuchen, um auch hier bestimmt beurteilen zu können, dafs die Bazillen in der That dauernd fern bleiben. Wenn die Untersuchungen von wirklichem Nutzen für die Menschheit sein sollen, so reicht hier der gute Wille des Einzelnen nicht weit, da ist Staatshilfe geboten und per „Mufs“ die Kontrolle zu regeln. Bei jedem vorkommenden Typhusfall sollte das Trinkwasser untersucht und kontrolliert werden.

Der Arzt soll ja gesetzlich den Typhus anzeigen; — aber was man unter Typhus verstehen soll, darüber sind sich heute viele Ärzte noch nicht einig. Man gebrauchte und gebraucht noch heute für die verschiedensten Formen der typhösen Erkrankungen ein Dutzend und vielleicht mehr verschiedene Namen: nervöses Fieber, gastrisch-

nervöses Fieber, Typhoid, ambulatorischer Typhus etc. etc. Dann gibt es Fälle, wo der Typhus nicht ganz zur Entwickelung gekommen ist. In diese Verwirrung ist durch die Ätiologie Klarheit gebracht. Überall, wo die Gaffky'schen Typhusbazillen vorkommen, liegt auch der echte Abdominaltyphus vor. In zweifelhaften Fällen entscheidet die mikroskopische Untersuchung des Blutes, des Milzsaftes, resp. eine Kultur aus diesen Flüssigkeiten. Auch hier kann der Apotheker das Können des Arztes ergänzen, dadurch, dafs er die mikroskopische und bakteriologische Untersuchung einer Kultur der Sekrete übernimmt. Ich bemerke noch, dafs oftmals schon die Harnuntersuchung beweisend ist, da die Bazillen fast immer im Harn zu finden sind.

Da die Untersuchung auf Typhusbazillen durch das Mitgeteilte so ziemlich erschöpft ist, so interessiert es vielleicht noch, die Desinfektion zu erörtern. In vielen Fällen kommen doch die Leute in die Apotheke und fragen nach, wie sie desinfizieren sollen.

Da die Ansteckungsstoffe durch die Entleerungen aus dem Körper mit den Typhusbazillen entfernt werden, so ist eine Desinfektion dieser Dejektionen notwendig. Ich sagte: Ansteckungsstoffe und Bazillen; damit soll gesagt sein, dafs auch den chemischen Produkten, welche durch den Lebensprozefs der Bazillen entstehen, eine ansteckende Wirkung zukommen kann, d. h. eine Intoxikation im Gegensatz zu der Infektion durch die Pilze.

Brieger hat ein Alkaloid aus den Typhusbazillen isoliert, das Typhotoxin $= C_7H_{17}NO_2$, welches giftige Eigenschaften besitzt.

Die Typhusstühle und den Harn desinfiziert man durch kochendes Wasser, auf 1 Teil Entleerung nimmt man 3 Teile kochendes Wasser. Wie bereits bemerkt, sterben die Bazillen bereits recht bald bei $+ 60^{0}$ C. und die Sporen bei dieser Wärme in ca. einer Stunde, bei höherer Temperatur schneller. Das kochende Wasser genügt also, die Bazillen unschädlich zu machen. Auch zum Waschen der Gebrauchsgegenstände genügt kochendes Wasser. Zum Reinigen der Fufsböden dürfte eine schwache Sublimatlösung vorzuziehen sein. Eine wässerige Lösung von 1:10 000 Sublimat mit 20 bis 30 Teilen Salzsäure ist zum Aufwaschen der Fufsdielen geeignet. Diese Lösung zieht in die Zwischenräume der Dielen und Belege ein und desinfiziert so zugleich den Untergrund. Nachteilige Folgen hat man von diesen schwachen Sublimatmischungen nicht beobachtet, wenn die Zimmer nach dem Aufwaschen einige Tage gut gelüftet und getrocknet werden.

Die alten bekannten Räucherungen mit Chlorkalk, mit Schwefel, mit Carbolsäure haben ja bekanntlich sehr wenig Wert, und es wäre wohl Zeit, diese unnützen Stänkereien zu anderen veralteten Sachen zu bringen.

Von anderen pathogenen Pilzen, die im Wasser vorkommen können, mögen nur noch die Milzbrand- und Cholerapilze kurz erwähnt sein.

Die Milzbrandbazillen wachsen sehr gut in der erwähnten Nährgelatine, die anstatt mit Phloxin mit Fuchsin oder Methylenblau gefärbt ist. Von diesen Farben kann man den Kulturgläsern ca. 5 ccm einer 1 proz. wässerigen Lösung zusetzen.

Die Milzbrandbazillen wachsen am besten bei 30 bis 40 ^{0} Wärme. Nach 24 Stunden findet man die Punkte farblos mit den dunkelrot oder blau gefärbten Pilzmassen in dem Centrum eines flüssigen Tropfens. Unter dem Mikroskop findet man bei 400 maliger Vergröſserung die bekannten gröſseren Stäbchen oder Fäden. Impft man diese Pilzmasse in die Schwanzwurzel von Mäusen, so sterben diese innerhalb 24 Stunden. Im Blut und in der Milz findet man dann die ungefärbten Bazillen.

Auch diese Befunde sind beweisend für die Milzbrandbazillen. Jedenfalls kommen die Untersuchungen auf Mizbrandbazillen im Wasser nicht so häufig vor als die auf Typhuspilze. Wenn es gelingt, die pathogenen Arten durch gefärbte Nährsubstrate zu trennen, so wird die Diagnose bedeutend vereinfacht. Die Untersuchung auf sogenannte Kommabazillen wird von Zeit zu Zeit häufiger vorkommen, je nachdem die betreffenden Epidemien vorherrschen.

Die Choleraspirillen und die Finkler'schen Spirillen, welche erstere Cholera asiatica, letztere Cholera nostras verursachen, wachsen in ihren ersten Kulturen auf ungefärbter Gelatine ziemlich gleich, ein Unterschied tritt erst auf, wenn man die Kulturen in Reagenzgläsern vereinigt. Hier unterscheiden sich beide durch ihr späteres Wachstum. Beide Pilze verflüssigen die Gelatine, absorbieren den Farbstoff und senken sich nach unten auf die Glasunterlage in einer Zone entfärbter Nährmasse. Unter dem Mikroskop findet man bei 400 maliger Vergröſserung keine wesentlichen Unterschiede. Diese sind erst mit Hilfe homogener Immersionen deutlich zu erkennen an der Form der Enden dieser gekrümmten Stäbchen.

Die beiden Pilze unterscheiden sich durch ihre Reaktion mit Salzsäure oder Schwefelsäure. Bringt man eine Probe der Kulturmasse in sterilisierte Fleischbrühe und kultiviert 24 Stunden bei ca. 15 bis 20^0 C.,

so färbt sich die Cholera asiatica auf Zusatz konzentrierter Salzsäure rot, die Cholera nostras bleibt im Anfang farblos und färbt sich später gelb bis bräunlich.

Auch durch die Kultur in Methylviolett unterscheiden sich beide. Cholera asiatica wächst in Methylviolett-Gelatine nicht, Cholera nostras wächst in derselben dagegen gut.

Bis jetzt sind die Cholerakeime in unseren Trinkwassern noch nicht aufgefunden, sollte aber eine gröfsere Cholera-Epidemie auftreten, so wird auch natürlich das Suchen und Finden dieser Pilze in den verschiedenen Wassern nicht aufhören. Ob andere Mykosen durch das Trinkwasser verbreitet werden und wieweit diese Verbreitung von Wert als Ursache von Epidemien ist, das ist eine Frage an die Zukunft.

Für heute genügt es, diese erwähnten vier Krankheitskeime bestimmt und mit absoluter Sicherheit nachweisen zu können. Wie lange ein Brunnen mit den beiden Choleraspirillen geschlossen werden soll, kann ich nicht angeben, da bestimmte Untersuchungen über die Lebensdauer dieser Pilze im Wasser mir nicht bekannt sind. Das einzig Sichere ist es in allen Fällen, jedes verdächtige Wasser von 8 zu 8 Tagen zu prüfen und erst dann dasselbe für gut zu erklären, wenn in 3 bis 4 Wochen keine pathogenen Elemente aufzufinden waren. Kommt später trotzdem eine Infektion des Wassers vor, so ist dem Analytiker kein Vorwurf zu machen, da man solche Untersuchungen doch nicht in das Unendliche ausdehnen kann.

Durch die Kanalisation und Bodenentwässerung und Reinigung werden selbstverständlich die infizierenden Momente von Tag zu Tag mehr beschränkt, aber trotzdem läfst sich eine plötzliche Infektion eines seit Jahren gesunden Trinkwassers nicht verhindern, wenn durch atmosphärische Einflüsse dem Wasser ein neuer Zuflufs geschaffen wird. Darin liegt wahrscheinlich die Ursache der Brunneninfektion, dafs diejenigen pathogenen Pilze, welche als Dauersporen jahrelang im Erdboden geschlummert haben, durch das Steigen und Fallen des Grundwassers losgelöst und durch kleine Wasserströmungen in das Quellwasser befördert werden. Eine Eigentümlichkeit hat Soyke bemerkt: dafs sich die gröfsten Typhusepidemien, z. B. in München und Regensburg, mit dem tiefsten Grundwasserstande decken, nachdem in den vorhergehenden Jahren die höchsten Grundwasserstände zu verzeichnen waren. Es wird danach die Statistik interessant sein, welche die jüngsten Überschwemmungsgebiete liefern werden, es wird namentlich interessieren,

ob die Epidemien der Überschwemmung direkt folgen oder erst im nächsten oder folgenden Jahre auftreten, wenn das Grundwasser bedeutend gefallen ist.

Zum Schlufs bemerke noch, dafs man alle Glasscherben mit Gelatinekultur immer unter Glasglocken hält, um das Auffallen der Luftkeime zu verhüten, und immer mit frisch ausgeglühten Platinschlingen arbeitet, zum Impfen auf Kartoffeln, zum Probenehmen für das mikroskopische Präparat etc., und Messer und Platindrähte sofort nach dem Gebrauch wieder ausglüht.

Reinlichkeit und Desinfektion der Hände ist notwendig; zweckmäfsig hat man eine Waschschale mit $^1/_2$ pro Mille Sublimatlösung zur Hand, um die Hände stets rein zu halten und eine Selbstinfektion zu vermeiden.

In Bezug auf die Taxe für eine mikroskopische Wasseranalyse bemerke, dafs ich jede Untersuchung mit 10 Mk. berechnet habe.

Grofs-Neuhausen, Juni 1888.

G. Marpmann.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Atropin und Hyoscyamin. Bis vor kurzem war man allgemein der Ansicht, dafs in unseren heimischen Solaneen sowie in der Scopoliawurzel (vergl. Archiv S. 185 d. Jahrg.) Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin, welche untereinander isomer sind, und deren Zusammensetzung der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ entspricht, präformiert, d. h. fertig gebildet, vorhanden seien. Den zahlreichen Forschern auf diesem Gebiete war es zwar schon immer aufgefallen, dafs ein bestimmtes relatives Mengenverhältnis besonders zwischen dem gewonnenen Atropin und Hyoscyamin mangelte, indessen glaubte man diese Differenzen auf Rechnung der verschiedenen Bedingungen, unter denen die Pflanzen wachsen, setzen zu können. Im vorigen Jahre teilte aber E. Schmidt auf der Wiesbadener Naturforscherversammlung mit, dafs ein bestimmter Zusammenhang zwischen Hyoscyamin und Atropin bestehen müsse, da es ihm gelungen sei, Hyoscyamin durch sechsstündiges Erhitzen über seinen Schmelzpunkt ziemlich glatt in Atropin zu verwandeln; die Identifizierung des auf diese Weise gebildeten Atropins geschah durch Überführung der erkalteten Masse in das charakteristische, bei 136 bis 138° schmelzende Golddoppelsalz.

Nunmehr macht die „Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin“ die hochinteressante Mitteilung, dafs es ihr gelungen sei, festzustellen, dafs in der Belladonnawurzel (ebenso im Bilsenkrautsamen) gar kein Atropin, sondern nur Hyoscyamin präformiert vorhanden ist, dafs ferner das Atropin sich aus dem Hyoscyamin erst im Verlaufe der bisher befolgten Fabrikationsmethoden bildet, dafs man aus Belladonnawurzel, je nach Verarbeitung derselben, entweder Hyoscyamin oder Atropin oder ein Gemisch beider erhalten kann, dafs es überhaupt sehr leicht gelingt, Hyoscyamin in Atropin überzuführen. Diese Angaben werden von Will, welcher von der chemischen Fabrik ersucht worden war, ihre Beobachtungen nachzuprüfen und weiter wissenschaftlich zu verfolgen, in vollem Umfange bestätigt.

Zunächst konstatierte Will die völlige Reinheit des von der genannten Fabrik gelieferten Hyoscyamins, mit welchem es ihm auch gelang, gut krystallisierende Salze darzustellen, wie solche bisher für das Hyoscyamin unbekannt waren. Die Umwandlung des Hyoscyamins in Atropin geht leicht vor sich; wird nämlich ersteres im luftverdünnten Raume einige Stunden auf 109 bis 110° erhitzt, so wird es nahezu quantitativ in Atropin umgewandelt, welches nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol sofort in farblosen glänzenden Nadeln (der sogen. schweren Form des Atropins) gewonnen wird. Die gleiche Umwandlung erfolgt, wenn man einer alkoholischen Atropinlösung ein Minimum Ätznatronlauge zufügt, schon bei gewöhnlicher Temperatur in einiger Zeit. Das so gewonnene Atropin erwies sich nach allen Prüfungen, besonders aber durch seine Indifferenz gegenüber polarisiertem Lichte, als absolut rein.

Die mitgeteilten Thatsachen erklären in überaus einfacher Weise, wie es möglich war, dafs diese Alkaloide ihrer Erforschung bisher so energischen Widerstand entgegensetzten — sie verwandelten sich eben dem Untersuchenden unter den Händen. Die Aufklärung dieser Verhältnisse ist theoretisch von hohem Interesse; sie wird für die therapeutische Anwendung der Solaneen-Alkaloide zweifellos auch praktische Früchte zeitigen. Ihre ganze Tragweite läfst sich zur Zeit überhaupt nicht überblicken, da es, worauf auch Will aufmerksam macht, nicht unmöglich ist, dafs ähnliche Verhältnisse auch bei anderen Alkaloiden, z. B. bei der Gruppe der China-Alkaloide, obwalten. *(Nach Pharm. Zeit. No. 45 u. folg.)*

Über den Morphingehalt in mit verschieden starkem Weingeist bereiteten Tinkturen. In der „Zeitung des Allgemeinen Österreichischen Apotheker-Vereins“ berichtete Th. Schlosser über von ihm gemachte Versuche, um festzustellen, ob die Menge und Stärke des zur Bereitung der Opiumtinkturen verwendeten Weingeistes einen Einflufs auf den Morphingehalt der Tinkturen habe. Er bereitete sich Tinkturen aus einem Opium von 13 Proz. Morphin, und zwar mit drei verschiedenen Spiritusmengen. Er erhielt aus einer Tinktur mit

70	Proz. Weingeist	0,896	Proz. Morphin,
35	„ „	0,939	„ „
25	„ „	0,953	„ „

Schlosser kommt zu dem Schlufs, dafs der Morphingehalt einer Tinktur mit der Verringerung des Weingeistgehaltes steige, er bringt auch einen weiteren Beweis dadurch, dafs er Opium mit Wasser auszieht, dem fertigen Auszug 25 Proz. Weingeist zusetzt und mit dieser Tinktur die höchste Morphinziffer erhält.

E. Dieterich und G. Barthel beschäftigten sich mit demselben Gegenstand und bemerken nun zu den Schlosser'schen Versuchen

folgendes: „Während Herr Dr. Schlosser angibt, dafs er Pulvis Opii nach vier verschiedenen Methoden:

1. der Hager'schen Kalkmethode,
2. der Methode der Ph. G. II,
3. der von ihm modifizierten vorigen,
4. der Petit'schen Methode,

untersuchte, ist aus seiner Arbeit nicht ersichtlich, welches Verfahren er beim Vergleichen der Tinkturen anwandte.

Wir vermissen ferner die Bestimmung des Calciummekonats und des Narkotins in den gewonnenen Morphinen und müssen diese Bestimmungen für um so wichtiger halten, weil bei Bereitung der Tinktur mit der Verringerung des Weingeistes der Gehalt an Kalksalz und bei vermehrtem Weingeist der Gehalt an Narkotin nach unseren Erfahrungen steigt. Die von Schlosser gefundenen Differenzen konnten also sehr wohl ihre Ursache in Verunreinigungen haben.

Eine weitere Ursache, die Schlosser'schen Schlüsse anzuzweifeln, bestand aber noch in der Unsicherheit der angewandten Methoden; dieselben geben Differenzen von 2 bis 3 Proz. und können deshalb für $^1/_{20}$ Proz. nicht mehr als beweisführend gelten. Wir machten die gleichen Versuche wie Herr Schlosser mit einem Smyrna- und einem Salonique-Opium von bestimmtem Morphingehalt, führten die Analysen, und zwar je zwei, nach unserer Methode (Archiv 224, 1023) aus, bestimmten aus den Tinkturen noch den Trockenrückstand und erhielten so folgende Resultate:

Weingeistgehalt der Tinktur	Smyrna-Opium mit 14,3 Proz. Morphin.		Salonique-Opium mit 17,2 Proz. Morphin.	
	Trockenrückstand der Tinktur	Morphin der Tinktur	Trockenrückstand der Tinktur	Morphin der Tinktur
Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
70	5,96	1,42 1,42	6,84	1,66 1,66
35	5,79	1,42 1,40	6,75	1,66 1,67
25	5,84	1,43 1,46	6,61	1,68 1,68

Die einzelnen Morphinausbeuten wurden auf Narkotin und durch Einäschern auf Kalk untersucht. Während sie von letzterem nur geringe Spuren enthielten, betrug das Narkotin 0,5 bis 0,6 in 100,0 Morphin.

Obwohl auch unsere Ergebnisse in den Trockenrückständen und im Morphin Differenzen, wenn auch wesentlich kleinere, zeigen, würden wir es doch für gewagt halten, hieraus bestimmte Schlüsse zu ziehen. Wir vermeinen vielmehr, dafs so kleine Abweichungen in der Methode zu suchen oder zufällig sind und kommen entgegen Herrn Schlosser zu der Ansicht, dafs die Weingeistmenge in der Opiumtinktur keine wesentliche Rolle spielt.“ *(Pharm. Centralh. 29, p. 316.)*

Akorin, der Bitterstoff der Kalmuswurzel. Im Archiv Band 224, Seite 465, veröffentlichte H. Thoms eine gröfsere Arbeit über die Bestandteile der Kalmuswurzel und teilte auf Grund seiner Untersuchungen über

den der Kalmuswurzel eigentümlichen Bitterstoff, das Akorin, mit, dafs dasselbe, nicht wie Faust (Archiv Band 132, S. 214) annahm, ein alkalisch reagierendes, stickstoffhaltiges Glykosid repräsentiere, sondern dafs es stickstofffrei sei, neutral reagiere und beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien ätherisches Öl und einen Fehling'sche Lösung reduzierenden Körper liefere; letzteren nahm der Verfasser nach Analogie vieler ähnlicher Zersetzungen für Zucker an. Dieser Angabe trat Geuther (Annalen der Chemie) schnurstracks entgegen, indem er behauptete, dafs der Bitterstoff der Kalmuswurzel stickstoffhaltig sei, eine stark saure Reaktion zeige und beim Frwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien Zucker nicht abspalte.

Diese sich so widersprechenden Angaben liefsen von vornherein vermuten, dafs die Körper, die beiderseits zur Untersuchung vorgelegen hatten, von einander verschieden gewesen sein müfsten. H. Thoms, der sich neuerdings abermals sehr eingehend mit der Untersuchung der Kalmuswurzel beschäftigt hat, zeigt nun auch, dafs diese Verschiedenheit in der Darstellungsmethode des Akorins, insbesondere in dem Umstande ihren Grund hat, dafs Geuther den von der Knochenkohlenbehandlung erhaltenen alkoholischen Auszug nach Abdestillieren des Alkohols nicht sogleich mit Äther ausschüttelt (wie es Thoms thut, siehe weiter unten), sondern zuvor über denselben zweimal 10 Stunden lang Wasserdämpfe leitet; es soll damit ein von ätherischem Öle völlig freier Rückstand erzielt werden, thatsächlich bewirkt dieses Verfahren aber so tief eingreifende Veränderungen, dafs der schliefslich erhaltene Bitterstoff unmöglich identisch mit dem von Thoms dargestellten sein kann.

Es ist Thoms gelungen, den Stickstoffbestandteil der Kalmuswurzel, der eine Cholinverbindung zu sein scheint, rein abzuscheiden; als weitere Bestandteile der Kalmuswurzel hat er eine Zuckerart, Gerbsäure, Schwefel, Weinsäure u. s. w. festgestellt. Zur Darstellung von Akorin verfährt man auf folgende Weise, wobei die Anwendung von Wärme ganz vermieden wird:

Grob gepulverte Kalmuswurzel wird mit etwa der fünffachen Menge destillierten Wassers bei Zimmertemperatur in verschlossenen Gefäfsen zwei Tage lang behandelt. Die Auszüge versetzt man mit Bleiacetat, so lange dieses noch Fällung bewirkt, filtriert, fügt überschüssigen Bleiessig hinzu, welcher gleichfalls reichlichen Niederschlag hervorruft. Aus dem Filtrat wird der Überschufs an Blei durch Natriumsulfat niedergeschlagen und die Lösung genau mit Natriumcarbonat neutralisiert. Die Flüssigkeit wird, nachdem zwei Tage lang mit frisch ausgewaschener und ausgeglühter Knochenkohle unter häufigerem Umschütteln in Berührung, abgegossen, die Knochenkohle wiederholt und gründlich mit destilliertem Wasser ausgewaschen und auf dicken Lagen Fliefspapier an einem luftigen Orte getrocknet. Reiner, absoluter Äther, von welchem auf 1 Teil Kohle etwa 4 Teile zu rechnen sind, mit der Kohle kräftig geschüttelt, löst den Bitterstoff heraus. Die ätherische Lösung wird nach etwa 5—6 Tagen abgehoben, filtriert und auf die Weise verdunstet, dafs durch dieselbe ein kräftiger, trockener und kohlensäurefreier Luftstrom geleitet wird. Der zurückbleibende, reichlich mit Krystallnadeln (Schwefel) durchsetzte Balsam wird mit 90proz. Alkohol von diesem getrennt und die Lösung über konzentrierter Schwefelsäure der Verdunstung überlassen. Scheiden sich noch Schwefelkrystalle ab, so wiederholt man die Behandlung mit 90proz. Alkohol.

Man erhält so ein goldgelb gefärbtes, durchsichtiges, aromatisch riechendes und sehr bitter schmeckendes Akorin; dasselbe repräsentiert, wie eingangs schon erwähnt, einen neutral reagierenden, stickstofffreien Bitterstoff. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zer-

fällt das Akorin nach Thoms' neuen Versuchen in ätherisches Öl, in ein Harz von sauren Eigenschaften und in einen Fehling'sche Lösung reduzierenden Körper, dessen Identität mit Zucker durch Phenylhydrazinlösung jedoch nicht festgestellt werden konnte. *(Pharm. Centralh. 29, p. 290.)*

Olea ætherea sine terpeno. Nachdem durch Wallach's Untersuchungen (Archiv Band 225, p. 638 und früher) klargestellt worden war, dafs die Terpene nicht, wie man früher wohl annahm, die Träger des eigentlichen riechenden Prinzips der ätherischen Öle sind, konnte man sich der Ansicht nicht verschliefsen, dafs es für die weitaus meisten Zwecke dienlicher sein würde, die Terpene aus den ätherischen Ölen zu entfernen und nur die höher siedenden Anteile zu verwenden. Im Oleum Carvi hat die Pharmakopöe ein solches terpenfreies Öl der Pharmacie bereits zugeführt.

O. Schweissinger hat eine ganze Reihe solcher terpenfreier, von H. Haensel in Pirna dargestellter Öle untersucht und empfiehlt dieselben zur allgemeineren pharmaceutischen Verwendung; er ist es auch, der für diese Art Öle den aus der Überschrift ersichtlichen Namen vorschlägt, um an Stelle der bisherigen Bezeichnungen (Patentöle, konzentrierte Öle u. s. w.) eine sachliche und bestimmte zu setzen. Die terpenfreien Öle zeichnen sich vor den gewöhnlichen ätherischen Ölen durch ihre gröfsere Löslichkeit in Weingeist und Wasser aus und würden sich besonders gut zur ex tempore-Bereitung von destillierten Wassern eignen, weil sie sofort klare, äufserst wohlriechende Präparate geben. Sie haben einen spezifisch stärkeren und feineren Geruch und Geschmack und leisten deshalb Vorzügliches zur Bereitung von Ölzucker und Tabletten. In der Fabrikation feiner Liqueure und in der Konditorei werden jetzt schon mit Vorliebe die terpenfreien Öle verwendet. Der Hauptvorzug aber, den sie für die Pharmacie bieten, liegt darin, dafs man es mit Körpern von viel bestimmteren Eigenschaften zu thun hat und dafs man bestimmtes spezifisches Gewicht und bestimmten Siedepunkt (die beide bei terpenfreien Ölen wesentlich höher sind als bei den gewöhnlichen ätherischen Ölen) vorschreiben könnte.

Die Stärke der terpenfreien Öle ist je nach dem rohen Öle, aus dem sie bereitet sind, eine verschiedene, da die Menge der Terpene, welche in den verschiedenen Ölen vorkommen, eine verschieden grofse ist; im Nachfolgenden sind die von H. Haensel zur Zeit dargestellten terpenfreier Öle mit Angabe ihrer Konzentration aufgezählt: Anisöl, Kassiaöl, Fenchelöl, Gingergrasöl, Krauseminzöl, Pfefferminzöl, Nelkenöl, Sassafrasöl und Sternanisöl zweifach, Bergamottöl, Kümmelöl und Lavendelöl zweieinhalbfach, Kuminöl und Rosmarinöl vierfach, Thymianöl fünffach, Korianderöl sechsfach, Kalmusöl achtfach, Wermutöl zehnfach, Wacholderöl zwanzigfach, Angelikaöl, Citronenöl und Pomeranzenöl dreifsigfach. *(Pharm. Centralh. 29, p. 304.)*

Über Strophantus. Die von G. Vulpius (Archiv, 1. Juliheft, Seite 606) ausgesprochene Ansicht, dafs auf dem deutschen Markte in der Regel nur die graugrüne oder Kombésorte zu erlangen sein werde, berichtigt derselbe auf Grund einer ihm von einem grofsen Drogenhause zugegangenen Mitteilung dahin, dafs als Hauptsorte des europäischen Handels bisher Strophantus hispidus gegolten habe und noch gelte, während die Kombésamen nur als Nebensorte mitgeführt werden. Thatsächlich finden sich auch auf Separatpreislisten über Strophantus und Strophantuspräparate die Präparate aus Strophantus hispidus immer an erster Stelle und in gröfserer Zahl aufgeführt als diejenigen aus Kombésamen. *(Pharm. Centralh. 29, p. 325.)*

Über Salol und Betol. Das Salol (vergl. Archiv 225, 544 und 1043) und das Betol sind Verbindungen, die einander sehr nahe stehen; sie sind beide Derivate der Salicylsäure

$$C_6H_4 \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$$

und unterscheiden sich nur dadurch von einander, dafs im Salol ein H-Atom der Salicylsäure durch den Rest Phenyl C_6H_5, im Betol durch den Rest Naphtyl $C_{10}H_7$ ersetzt ist. Ist demnach das Salol als Salicylsäure-Phenyläther

$$C_6H_4 \begin{cases} OH \\ COOC_6H_5 \end{cases}$$

zu bezeichnen, so ist das Betol als Salicylsäure-Naphtyläther

$$C_6H_4 \begin{cases} OH \\ COOC_{10}H_7 \end{cases}$$

anzusprechen.

Zur Darstellung des Salols werden, nach dem von v. Heyden befolgten Verfahren, Natriumsalicylat und Phenolnatrium mit Phosphoroxychlorid längere Zeit bei höherer Temperatur erhitzt; es entstehen Salicylsäure-Phenyläther, Natriummetaphosphat und Chlornatrium nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Phenolnatrium}}{2C_6H_5ONa} + \underset{\text{Natriumsalicylat}}{2C_6H_4 \begin{cases} OH \\ COONa \end{cases}} + \underset{\text{Phosphor-oxychlorid}}{POCl_3} = 3NaCl + NaPO_3 + \underset{\text{Salicylsäure-Phenyläther}}{2C_6H_4 \begin{cases} OH \\ COOC_6H_5 \end{cases}}$$

Die Masse wird durch Auslaugen vom Natriummetaphosphat und Chlornatrium befreit und schliefslich aus Alkohol umkrystallisiert.

Das Betol wird in derselben Weise aus Natriumsalicylat und Naphtolnatrium hergestellt.

Über die Eigenschaften, die Prüfung und Verordnungsweise des Salols ist an verschiedenen anderen Orten bereits berichtet worden. Das Betol bildet rein weifse, glänzende Krystalle, ist ohne Geruch und Geschmack, bei 95^0 schmelzend; in kaltem und heifsem Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Alkohol (1 : 3), auch in Äther und Benzol. Mit Wasser erhitzt, darf es an dieses keine sauer reagierenden Substanzen (freie Salicylsäure, Phosphorsäure, Salzsäure) abgeben, auch darf das Wasser durch Silbernitrat nur opalisierend getrübt werden. In der Kälte wird das Betol weder von Alkalien noch von Säuren verändert, in der Wärme wird es dadurch in Salicylsäure und Naphtol gespalten. In gleicher Weise wirkt der alkalisch reagierende Pankreassaft auf Betol (und Salol), und dieser Eigentümlichkeit verdanken eben beide Körper ihre Anwendung bei Darmkrankheiten.

Im übrigen sind die Meinungen über den therapeutischen Wert des Salols sowohl wie des Betols ziemlich geteilt. Die einen empfehlen das Salol sehr warm, andere haben üble Nebenwirkungen beobachtet und können ihm als Specificum gegen Rheumatismus keinen Vorzug vor den Salicylsäuren einräumen.

In neuester Zeit empfiehlt Robert dringend, bei Gelenkrheumatismus, bei den verschiedensten Formen von Darmfäulnis und bei Blasenkatarrh an Stelle des Salols das Betol zu verwenden. Von den Erwägungen ausgehend, dafs das aus dem letzteren entstehende Naphtol vom Darm recht gut vertragen wird, dafs dagegen das durch Spaltung des Salols, was nach Sahli's eigener Mitteilung schon im Magen teilweise zersetzt werde, hervorgehende Phenol ein stark giftiger Körper sei, und dafs bei Gaben von 8 g pro die, wie sie vorgeschlagen sind, mit den

event. entstehenden 3,04 g Phenol die deutsche Maximaldosis um das Sechsfache, die österreichische um das Zwanzigfache überschritten sei, warnt er vor einem solchen Gebrauch des Salols, ja er hält es geradezu für leichtsinnig, Salol ohne sein natürliches Gegengift, Natrium sulfuricum, einem Kranken innerlich einzugeben. — Dem gegenüber hat schon früher Sahli auf zwei unbestreitbare Nachteile des Betols hingewiesen, nämlich den geringen Salicylsäuregehalt desselben und die schwere Spaltbarkeit. Letztere wird aus der Verschiedenheit der Schmelzpunkte gefolgert (Salol 43°, Betol 95°), da nach einem ziemlich allgemein giltigen chemischen Grundsatze die Spaltbarkeit dieser zusammengesetzten Äther stets um so leichter ist, je niedriger der Schmelzpunkt liegt. *(Nach Pharm. Centralh. 29, p. 319.)*

Über Sulfonal. So schwierig es anfangs bei der grofsen Widerstandsfähigkeit des Sulfonals gegen chemische Agentien schien, eine charakteristische Identitätsreaktion für dasselbe aufzufinden, so haben doch die nach dieser Richtung hin angestellten Versuche bereits zu günstigen Ergebnissen geführt (Archiv, 1. Juniheft, Seite 511). C. Schwarz gibt noch folgende sehr einfache Reaktion an: Wird eine äufserst geringe Menge zerriebenen Sulfonals mit Kohlenpulver in ein Reagierglas gebracht und nach dem Bedecken der Glasmündung mit angefeuchtetem blauen Lackmuspapier über freier Flamme erhitzt, so bilden sich dichte, nach Mercaptan riechende Nebel und das Lackmuspapier wird durch die sich gleichzeitig entwickelnden Dämpfe von Ameisen-, Essig- und schwefliger Säure stark gerötet. — Diese einfache und sichere Reaktion dürfte als Identitätsreaktion den bisher veröffentlichten schon deshalb vorzuziehen sein, als sie gleichzeitig über den ketonartigen Charakter der Verbindung Aufschlufs gibt. Eine gleiche Zersetzung scheint übrigens auch stattzufinden, wenn das Sulfonal für sich allein, ohne Zusatz von Reduktionsmitteln, erhitzt wird; die sich entwickelnden Dämpfe röten feuchtes Lackmuspapier, auch ist der Mercaptangeruch hinreichend deutlich wahrnehmbar, wennschon er durch den stechenden Geruch der Säuren etwas verdeckt wird. Dafs diese Säuren in der That Essig-, Ameisen- und schweflige Säure sind, hat C. Schwarz durch besondere Versuche festgestellt, und es dürfte damit zur Genüge der Beweis erbracht sein, dafs das Sulfonal beim Erhitzen sowohl für sich allein als auch mit Reduktionsmitteln seiner Zusammensetzung entsprechend in Mercaptan, Essigsäure, Ameisensäure und schweflige Säure zerlegt wird. *(Pharm. Zeit. 33, p. 405.)*

Zur schnellen Bereitung von Unguentum Hydrargyr. ciner. hatte L. Jacquemaire (Journ. de Pharm. et de Chim.) empfohlen, das Quecksilber zuvor mit Kalium — auf 1000 Teile Quecksilber 1 Teil Kalium — zu amalgamieren; dann mit dem Fett zusammengerieben, sei die Extinction des Quecksilbers in 10 Minuten vollendet. E. Bosetti hat nach dieser Angabe Versuche mit Kalium- und auch mit Natriumamalgam gemacht, aber nichts weiter erreichen können, als eine oberflächliche Verteilung des Quecksilbers, trotzdem er zwei Stunden lang verreiben liefs. In beiden Fällen nahm die Salbe jene schaumige Beschaffenheit — jedenfalls infolge teilweiser Verseifung des Fettes — an, bei der erfahrungsgemäfs selbst ein mehrtägiges Verreiben das Quecksilber nicht weiter verteilt. *(Pharm. Centralh. 29, p. 335.)* *G. H.*

Vom Auslande.

Die Bildung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen im Boden ist von Berthelot unter eine ganz neue und interessante Beleuchtung

gestellt worden. Hiernach finden in der Ackererde zwei ganz verschiedene, auf jene Bildung bezügliche Vorgänge nebeneinander statt. Einerseits arbeiten die eigentlichen Nitrifikationsmikroben an einer Umwandlung der Ammoniaksalze und organischen, stickstoffhaltigen Bodenbestandteile in Nitrate auf dem von Schlösing und Müntz früher studierten und beschriebenen, s. Z. auch in diesen Blättern skizzierten Wege, während andererseits andere Mikroben andere chemische Vorgänge hervorrufen und durch sie jene Nitrate wieder in organische stickstoffhaltige Körper umzubilden suchen, aber im entgegengesetzten Sinne thätig sind. So erklärt es sich auch, warum man niemals einer vollständigen Nitrifikation der stickstoffhaltigen, organischen Substanzen im Boden begegnet, sondern vielmehr nur einen beschränkten Teil derselben in dieser Richtung umgebildet findet, besonders dann, wenn die entstandenen Nitrate in Gegenwart der Muttersubstanzen im Boden verbleiben und weder durch Efflorescenz, noch durch Auswaschen entfernt werden. Ein ähnlicher Gegensatz existiert auch zwischen denjenigen Mikroben, welche den atmosphärischen Stickstoff fixieren, und jenen, welche Fäulnis und andere Reduktionsprozesse hervorrufen, bei denen Stickstoff aus organischer Bindung wieder frei wird. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. p. 17, 524.)*

Eugenol und Coniferin stehen zu einander in einem nahen verwandtschaftlichen Verhältnis, wie Chiozza nachgewiesen hat. Wird Coniferin in schwacher, alkalischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so erhält man Eugenol durch die Reduktion des Coniferylalkohols: $C_{10}H_{12}O_3 - O = C_{10}H_{12}O_2$. Das unverändert gebliebene Coniferin krystallisiert aus der mit etwas Wasser verdünnten Lösung beim Erkalten aus, während aus dem Filtrate nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure das Eugenol gewonnen werden kann. Bei dieser Reaktion scheint als Zwischenprodukt ein Glykosid des Eugenols aufzutreten, doch konnte dasselbe bisher noch nicht isoliert werden. *(Annali di Chim. e di Farmac. 1888, p. 278.)*

Untersuchungen über Apiol sind, obgleich dieser Körper schon sehr lange bekannt ist, doch noch verhältnismäfsig weniger ausgeführt worden. Neuerdings haben sich Ciamician und Silber diesem Gegenstand zugewendet und teilen vorläufig einiges über ihre bisherigen Resultate mit. Sie bestimmten den Siedepunkt des durch wiederholte Fraktionierung in höchster Reinheit gewonnenen Körpers zu 294° und seine Formel $= C_{12}H_{14}O_4$, konnten aber bis jetzt das Molekulargewicht noch nicht mittels der Dampfdichte bestimmen. Das mit den Wasserdämpfen flüchtige Apiol ist nicht nur in Weingeist und Äther, sondern auch in Aceton, Benzol, Essigsäure und Petroläther leicht löslich. Weder mit Säuren noch mit Basen verbindet es sich und ebensowenig geht es mit Phenylhydracin und Hydroxylamin Verbindungen ein. Von den Zersetzungsprodukten ist das durch Oxydation mittels Chromsäuremischung beim Kochen am Rückflufskühler erhaltene zu erwähnen. Dasselbe stellt eine in Nadeln krystallisierende, bei 102° schmelzende, neutrale Substanz von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_6$ dar, welche sich nicht in alkalischen Flüfsigkeiten, wenig in Wasser und Petroläther, leicht in Weingeist, Äther, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Benzol löst und aus letzterem in sehr ansehnlichen, glänzenden Krystallen sich abscheidet. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit gelber Farbe, welche beim Erwärmen in Olivengrün übergeht. Die Oxydation des Apiols mit Kaliumpermanganat liefert gleichfalls eine neutrale, jedoch von der eben beschriebenen verschiedene und bei 122° schmelzende Substanz. *(Annali di Chim. e di Farmac. 1888, Aprile, p. 17.)*

Das Wachs des Schellacks ist seiner Existenz nach zwar schon längst nachgewiesen, aber bisher noch nicht näher untersucht worden. Gascard hat sich nunmehr damit befafst. Er erhielt aus dem Schellack etwa 6 Proz. dieser wachsartigen, dunkelgelben, zerbrechlichen Substanz, welche bei 76° schmilzt und sich bei stärkerem Erhitzen an der Luft oxydiert. Mittels Weingeist und Essigsäure kann dieses Wachs in einen darin löslichen und einen darin unlöslichen Körper getrennt werden, welcher letztere sich leichter rein gewinnen läfst und eine wohl definierte Verbindung darstellt, insofern er der Äther eines besonderen Alkohols und nach der Formel $C_{52}H_{52}(C_{60}H_{60}O_4)$ zusammengesetzt ist. Man erschöpft zu seiner Herstellung das Schellackwachs mit kochendem Weingeist, behandelt den Rückstand mit Eisessig bei 100° und die sich beim ruhigen Stehen ausscheidende, bald erstarrende Masse nochmals mit Essigsäure, worauf man die gesuchte Verbindung durch Umkrystallisation aus warmem Benzin rein in guten, bei 92° schmelzenden Krystallen erhält. Mit alkoholischer Kalilösung verseift, liefert sie neben einigen Zersetzungsprodukten zwei in kochendem Weingeist lösliche gut krystallisierbare Körper, aus deren einem sich weiterhin ein bei 88° schmelzender, krystallinischer Alkohol und aus diesem der betreffende Essigsäureester erhalten läfst. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 17, p. 506.)*

Die Früchte von Aristotelia maqui zur Weinfärbung zu verwenden, blieb der jüngsten Zeit und den Franzosen vorbehalten. Der Farbstoff dieser Beeren gleicht nach Lajony in vielen Beziehungen demjenigen der schwarzen Trauben, während seine Reaktionen denen der Hollunderbeeren ungemein ähnlich sind, so dafs man in der Hauptsache nur auf ein etwas abweichendes Verhalten gegen Natriumcarbonat angewiesen ist, um beide Färbemittel von einander zu unterscheiden. In der That erhält man durch Vermischen des betreffenden Weines mit seinem fünffachen Volumen einer halbprozentigen Sodalösung eine bläulichgrüne Färbung bei reinem Wein, welche bei verdächtigem nach und nach in Gelblich übergeht, beim Erhitzen aber nur dann einem ausgesprochenen Gelb Platz macht, wenn mit dem Safte der Beeren von Aristotelia maqui gefärbt wurde, während bei Anwesenheit des Farbstoffes von Hollunderbeeren durch Erwärmen die Färbung jener Mischung mit Sodalösung dunkel graugrün erscheint. Dagegen ergeben sich bei der spektroskopischen Untersuchung gar keine Unterschiede zwischen jenen beiden Färbemitteln. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 17, p. 508.)*

Als Strophanthus minor wird von Blondel ein Samen ausführlich beschrieben, welcher in der Handelssorte „Strophanthus vom Niger“ neuerdings öfters beobachtet worden ist und mit den beiden anderen Samen, aus welchen sich diese Strophanthussorte in der Hauptsache zusammensetzt, sowohl äufserlich als auch anatomisch grofse Ähnlichkeit hat. Der neue Samen ist 6 bis 10 mm lang, 2 bis 4 mm breit, spindelförmig, oval zugespitzt, an der Basis oft stark verbreitert. Die Bauchseite ist stark gewölbt, die Rückenseite flach oder concav, die Farbe wechselnd von Hellgrün bis Violettbraun. Strophanthus minor besitzt auch in Massen keinen wahrnehmbaren Geruch. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 17, p. 554.)*

Die Aufnahme von Salzen durch die Pflanzen ist neuerdings wieder von Berthelot und André auf dem Wege des Versuchs studiert worden, wobei dieselben Chloride, Sulfate, Acetate und Nitrate ins Auge fafsten, da gerade die Bestimmung dieser sowohl im Boden, wie in der Pflanze verhältnismäfsig leicht ist. Die Sulfatmenge ist in Wurzel und Stengel eine relativ geringe; so betrug hier bei einem Versuche am 2. August das Kaliumsulfat in der Wurzel ein Sechstel der ganzen in

diesem Organ vorhandenen Kaliummenge, im Stengel ein Fünftel, im Blütenstande ein Drittel. Am 24. September war sie in der Wurzel auf ein Viertel jener Gesamtmenge gestiegen, im Stengel ein Fünftel geblieben, im Blütenstande auf ein Zehntel gefallen, während in den Blättern überhaupt die Hälfte der darin enthaltenen Kalimenge als Sulfat vorhanden ist. Hieraus ergibt sich einerseits eine mit der Weiterleitung im Gewebe wachsende Anreicherung an Sulfatgehalt, wahrscheinlich Folge der Verdunstung. Nur im Blütenstande gehen wohl besondere Reaktionen vor. Andererseits zeigt sich aber auch die Geltung der allgemeinen osmotischen Gesetze in der lebenden Pflanze, wonach die Bodenflüssigkeit, welche ihr die Sulfate liefert, stets eine konzentriertere Lösung der letzteren darstellt als die Pflanzensäfte. Ist also, wie es bei den Amarantaceen für die Nitrate der Fall ist, der Zellsaft reicher an diesen Salzen als die umgebende Bodenflüssigkeit, so darf auf eine Bildung der betreffenden Salze in der Pflanze selbst geschlossen werden. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 609.)* *Dr. G. V.*

Die Samen von Eugenia Jambolana Lam., die mit dem Namen „Jambul“ bezeichnet werden, finden in Indien bei Diabetikern medizinische Verwendung. William Elborne, der die Samen einer quantitativen Analyse unterworfen hat, berichtet über Eugenia Jambolana, dafs der im tropischen Amerika sowie in Ost- und Westindien vorkommende Baum zur natürlichen Familie der Myrtaceen gehört, eine Höhe von 70 bis 80 Fufs erreicht und dafs in Indien sowohl Rinde als auch Blätter und Frucht medizinisch verwendet werden. Am wichtigsten jedoch sind die Samen, die frisch ein blafsrötliches Aussehen haben, beim Trocknen aber eine braune Farbe annehmen. Die bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Samen enthalten nach Elborne:

Äther. Öl	in Spuren	
Chlorophyll und Fett	0,37	Proz.
In Alkohol und Äther lösliches Harz . . .	0,30	„
Acid. gallic.	1,65	„
Albumin	1,25	„
In Wasser löslichen Extraktivfarbstoff . .	2,70	„
Feuchtigkeit.	10,00	„
Unlöslichen Rückstand	83,73	„

(Pharm. Journ. Transact. III. Ser., No. 932, p. 929.)

Die Wurzeln von Apocynum cannabinum sind von Henry A. C. Poppenhusen beschrieben und einer Analyse unterworfen worden. Die cylindrisch walzenförmigen Wurzeln sind 1/4 bis 1/2 Zoll dick, längsrunzelig, aufsen braun, innen weifslich; ihr Bruch ist sehr kurz. Die Rinde der Wurzel kann sehr leicht gepulvert werden, sie besitzt einen schwachen, aber eigentümlichen Geruch und ist von anhaltend bitterem Geschmack, während die äufserst resistenten Holzteile der Wurzel fast geschmacklos sind. Die Rinde ist fast so dick wie das Holz, sie besteht aus einer dünnen Korkschicht und einer stärkemehlhaltigen, fleischigen inneren Schicht, welche Milchsaftgefäfse und Harzbehälter aufweist. Im Holzkerne finden sich konzentrische Kreise von Treppengefäfsen, die besonders schön im Längsschnitte bemerkbar sind. Die gepulverte Wurzel enthielt 9,5 Proz. Feuchtigkeit; die getrocknete Wurzel hinterliefs 11,6 Proz. Asche, die Schwefelsäure, Salzsäure, Kali, Aluminium und Spuren von Eisen enthielt. Die mit verschiedenen Lösungsmitteln hergestellten Extrakte der Wurzel enthielten die in Wurzeln gewöhnlich vorkommenden Stoffe, aber kein Alkaloid. *(Americ. Journ. of Pharm. Vol. 60 No. 4, p. 168.)*

Über die Ergebnisse der an verschiedenen Orten Ostindiens angebauten Cocapflanzungen berichtet Warden (Journ. of the Agric. and

Horticult. Soc. of. Ind). Derselbe hat neun Cocablättersorten näher untersucht und deren Alkaloidgehalt bestimmt. Eine im Anschlufs hieran geprüfte zehnte Sorte bestand aus alten verschimmelten Blättern unbekannter Abstammung. Die Alkaloidbestimmung geschah nach dem Squibb'schen Verfahren durch Extraktion im Percolator mit schwefelsäurehaltigem 92 proz. Alkohol. Aus 50,0 der feingepulverten Blätter wurden 250,0 Colatur erhalten, dieselbe wurde filtriert, das Filtrat bei niederer Temperatur auf 10 ccm abgedunstet, durch Zusatz von 20—50 ccm Wasser Harz, Fett und Chlorophyll ausgefällt und durch Filtration entfernt. Aus dem sauren Filtrat wurde durch Ausschütteln mit etwas Äther sämtliches Harz entfernt, die Lösung mit Soda versetzt und derselben endlich das Cocaïn durch Ausschütteln mit Äther entzogen. Die ätherische Alkaloidlösung wurde in einem tarierten Gefäfse verdunstet und der nun übrig bleibende Rückstand zweimal mit je 5 ccm Wasser abgewaschen, getrocknet und gewogen. Die Resultate der 10 Untersuchungen wurden von Warden in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

Sorten und Abstammung	Feuchtigkeit Proz.	Aschengehalt Proz.	Alkaloidgehalt Proz.	auf trockne Blätter berechnet Proz.
I. Ranchi, junge Blätter . . .	6,18	6,30	1,069	1,139
II. „ ausgewachsene Bl.	8,22	8,25	0,811	0,883
III. Arcattipore Cach. 1.	6,08	6,97	1,286	1,369
IV. „ „ 2.	6,72	5,94	1,56	1,671
V. Central Terai Tea Co. . . .	10,37	6,80	1,09	1,115
VI. Agri.-Hort. Soc. Gard. Alipore Calcutta	10,42	9,17	0,322	0,358
VII. Matelli Tea Comp.	9,30	11,05	0,938	1,022
VIII. Chusa Julpaguri	5,71	7,14	0,576	0,610
IX. Jaunpore district	10,05	11,37	0,515	0,571
X. Alte Blätter unbek. H.. . .	13,34	9,77	0,045	0,051

(Pharm. Journ. Transact. III. Ser., No. 936, p. 1010.)

Über die chemische Zusammensetzung der Perlen berichten George und Harald. S. Harley. Die qualitative Analyse englischer, australischer und aus Ceylon stammender Austernperlen ergab, dafs alle drei Sorten die gleiche Zusammensetzung hatten; sie bestanden nur aus Wasser, organischer Substanz und Calciumcarbonat, weder Magnesium noch irgend ein anderer mineralischer Bestandteil des Meerwassers war vorhanden. Die quantitative Analyse der Perlen ergab:

Calciumcarbonat	91,72 Proz.
Organische Substanz .	5,94 „
Wasser	2,23 „
Verlust	0,11 „
	100,00 Proz.

Dieselben Bestandteile enthielten Kokosnufsperlen; ein anderes Resultat lieferte dagegen die Analyse der von Säugetieren stammenden Perlen. Einige Muster derselben, die aus der Gallenblase eines dänischen Ochsen stammten, waren von feinen orientalischen Austernperlen nicht zu unterscheiden, sie besafsen nicht nur deren kugelförmige Gestalt, sondern auch den so charakteristischen schillernden Glanz derselben. Ihre chemische Zusammensetzung war jedoch eine ganz andere, sie bestanden aus:

Wasser	2,05 Proz.
Festen Bestandteilen	97,95 „

Die festen Bestandteile bestanden aus:

Cholesterin . . . . . . 98,63 Proz.
Tierischer Substanz 1,37 „

(Pharm. Journ. Transact. III. Ser., No. 936, p. 1018.)

Über Cocagerbsäure berichtet C. J. H. Warden. Derselbe hat aus den in Ostindien kultivierten Blättern von Erythroxylon Coca eine Cocagerbsäure erhalten, die in ihren physikalischen Eigenschaften von der seither bekannten Säure etwas abweicht. Zur Gewinnung derselben wurden die feingepulverten Blätter vermittelst eines Perkolators mit dem gleichen Gewicht 90 proz. Alkohol, dem zuvor $^1/_{60}$ seines Gewichtes reine Schwefelsäure zugesetzt worden war, extrahiert und die Extraktion schliefslich mit reinem Alkohol vervollständigt. Die so erhaltene Tinktur wurde bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, der hellflüssige Rückstand mit schwach schwefelsäurehaltigem Wasser vermischt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Hierdurch wurde fast aller Farbstoff entfernt, während die Cocagerbsäure als schmutziggelber feinverteilter Niederschlag zurückblieb. Derselbe wurde abfiltriert, mit Äther und Alkohol gewaschen und schliefslich aus heifsem Wasser umkrystallisiert. So dargestellt, bildet sie ein schwefelgelbes, geruch- und fast geschmackloses, sehr feines krystallinisches Pulver. Bei 100^0 C. verliert sie 3,03 Proz., bei 160^0 C. weitere 5,26 Proz. H_2O. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 189 bis 191^0 C., bei 208^0 C. wird sie zersetzt, Kohle wird abgeschieden und der Geruch nach verbranntem Zucker macht sich bemerkbar. Die wässerige Lösung der Säure wird durch Ätzalkalien dunkelgelb, durch Eisenoxydsalze grün gefärbt, durch Eisenoxydulsalze nicht verändert.

Die Formel und Konstitution der Säure konnte von Warden noch nicht mit Bestimmtheit angegeben werden. Die Elementaranalyse der bei 158^0 C. getrockneten Säure ergab: C = 53,175 Proz.; H = 5,574 Proz.; O = 41,251 Proz., woraus sich die Formel $C_{17}H_{22}O_{10}$ ergibt; für die noch wasserhaltige Säure wäre dann die Formel $C_{17}H_{22}O_{10} + 2H_2O$ zu setzen.

Die Analyse ihres Bleisalzes lieferte jedoch ein anderes Resultat, für dasselbe wurde die Formel $(C_{14}H_{16}O_8)Pb$ gefunden, demnach hätte die Säure die Formel $C_{14}H_{18}O_8$. *(Pharm. Journ. Trans. III. Ser., No. 935, p. 985.)*

Simulo ist die Frucht einer in Peru und Bolivia vorkommenden Ysopenart. Dr. W. Hale White hat eine Tinktur dieser Frucht bei sieben Fällen von Epilepsie mit einigem Erfolg angewandt, er verabreichte dieselbe in Dosen von 2 bis 8 g dreimal täglich, und in allen Fällen war eine bedeutende Besserung bemerkbar, während jedoch in keinem Falle eine vollständige Heilung erzielt werden konnte. Keiner der Patienten beklagte sich beim fortgesetsten Gebrauch der Tinktur über üble Nebenwirkungen. *(Lancet March 31, 1888. Durch The Therap. Gaz. III. Ser. 15 No. 5, p. 359.)*

W. N. Hartley F. R. S. hat nachgewiesen, dafs die **natürlich** vorkommende **Salicylsäure** mit der **künstlich** dargestellten **identisch** ist. Derselbe hat nach Kolber's Verfahren sowie aus Wintergreenöl Salicylsäure dargestellt, sorgfältig rekrystallisiert und mit dem Spektrum untersucht, wobei identische Reihen von Photographien sowie die gleichen Linien erhalten wurden. *(Pharm. Journ. Trans. III. Ser. No. 935, p. 1000.)*

Zur Darstellung von Photoxylin gibt G. M. Beringer folgende Vorschrift: 14 Teile rote rauchende Salpetersäure (43^0 Baumé) werden mit 18 Teilen Schwefelsäure gemischt, sobald sich die Temperatur auf 32^0 C abgekühlt hat, werden 2 Teile gekörnter Salpeter zugesetzt, gut umgerührt und in diese Mischung dann 1 Teil getrockneter Holzstoff eingetragen. Nach 12 Stunden wird die so gebildete Nitrocellulose herausgenommen

und mit Wasser ausgewaschen. Durch Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak zu den Waschwässern kann das Auswaschen ungemein beschleunigt werden. Man erhält hierdurch eine Trinitrocellulose (das sogenannte Photoxylin), welche in einem Gemisch von gleichen Teilen absolutem Alkohol und Äther löslich ist. Schon 3 g derselben geben mit 100 g des Lösungsmittels eine dem Collodium ähnliche dicke Flüssigkeit. *(Americ. Journ. of Pharm. Vol. 60 No. 5, p. 225.)*

Über das ätherische Öl von Hedeoma pulegioides Pers., welches auch von Ed. Kremers schon untersucht worden ist, hat Frederick Wm. Franz eine längere Abhandlung geschrieben. Das von Franz untersuchte Öl war gelblich, leicht getrübt, von scharfem, minzeähnlichem Geruch und Geschmack, mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbar und von schwach saurer Reaktion. Das spez. Gewicht war 0,931 und sein Siedepunkt lag zwischen 180 und 206° C. Die genaue Analyse des Öls ergab folgende Hauptbestandteile:

I. ca. 33 Proz. eines bei 217 bis 218° C. siedenden Körpers von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ (von Kremers Hedeomol genannt);
II. etwa 12 Proz. eines zwischen 220° und 225° C. siedenden Körpers von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}O$;
III. 0,7 Proz. eines bei 165 bis 170° C. siedenden Körpers, dem die Formel $C_6H_{12}O$ zukommen soll;
IV. ca. 0,5 Proz. freie Ameisensäure und
V. kleine Mengen freier Essigsäure.

(Americ. Journ. of Pharm. Vol. 60, No. 4, p. 161.)

Athmoskop ist der Name eines im „Lancet“ (May 19, p. 983) von J. Matthew Caw, M. B., beschriebenen Instruments. Dasselbe dient dazu, die normalen und pathologischen Geräusche, die durch das Atmen in Lunge, Luftröhre und Kehlkopf hervorgebracht werden, aufzunehmen und durch Resonanz zu verstärken. Der Hauptsache nach besteht dasselbe aus einer Kugel von dünnem Messing, die mit einem hohlen Metallstethoskop in Verbindung steht. Zur Diagnose von Lungenkrankheiten soll dasselbe vorzugsweise nützliche Verwendung finden können. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser., No. 936, p. 1010.)* *J. Sch.*

Aus dem vom Direktor van Romunde erstatteten **Berichte über die Chinapflanzungen** vom letzten Quartal 1887 ergibt sich, dafs von der 1887er Ernte bis zum Ende des erwähnten Quartals 629 423 halbe Kilogr. Rinde nach Batavia eingeliefert worden waren, während noch ungefähr 50 000 halbe Kilogr. in den Lagerhäusern und den Etablissements lagerten, welche im Laufe des Januar 1888 abgeliefert werden sollten. Die Produktion von 1888 wird eine bedeutend gröfsere sein als die von 1887 und wird auf rund 850 000 halbe Kilogr. geschätzt. Als besonders bemerkenswert wird erwähnt, dafs ein Exemplar von C. Ledgeriana 146 halbe Kilogr. frischer bezw. 72 halbe Kilogr. trockener Rinde lieferte. *(Nieuw Tijdschr. voor de Pharm. Nederl. 2, p. 195.)*

Die Früchte von Terminalia Cahappa, einem zu den Combretaceen gehörenden Baume Indiens, werden nach L. van Itallie unter den Namen Kahapang, Adappo, Noessoe oder Sampala in den Handel gebracht. Sie sind 5 cm lang und 3 cm breit und geben 51 Proz. Fett, welches zu ungefähr 54 Proz. aus Oleïn und zu 46 Proz. aus Palmitin und Stearin besteht. *(Nieuw Tijdschr. voor de Pharm. Nederl. 2, p. 194.)*

Über Mandarakan, eine Frucht Ostindiens, deren wissenschaftlichen Namen Verfasser nicht feststellen konnte, berichtet L. van Itallie. Dieselbe besteht aus einem etwa 1,3 g schweren, dunkel rotvioletten Kern, der von einer rotbraunen äusseren Haut umgeben ist. Durch

Ausziehen des Kerns mit Petroläther wurden 58 Proz. Fett erhalten. Die ausgezogene Masse wurde mit Hilfe von kochendem Alkohol zerlegt in ein farbloses Fett und ein lichtbraunes Harz, welches gröfstenteils in krystallinischer Form erhalten wurde. Die alkoholische Lösung des Harzes gab mit HNO_3 eine rotbraune, mit HCl eine kirschrote Färbung; die Lösung in Chloroform wurde durch H_2SO_4 und ebenso durch H_2SO_4 und Fe_2Cl_6 kirschrot gefärbt.

Das farblose Fett schmilzt bei 46° und erstarrt bei 41°. Alkaloide konnten in der Frucht nicht nachgewiesen werden. *(Nieuw Tijdschr. voor de Pharm. Nederl. 2, p. 192.)* *C. J.*

C. Bücherschau.

Handbuch der praktischen Pharmacie von Prof. Beckurts und Dr. Hirsch. Verlag von Enke, Stuttgart 1888.

Die heute schon vorliegende neunte Lieferung, die zweite des zweiten Bandes, beweist, dafs der letztere in gleich raschem Tempo seinem Ende zugeführt werden wird, wie dieses bei der ersten Hälfte des Werkes der Fall war. Mit Herba Convallariae beginnend und bis zu Liquor Aluminii acetici fortschreitend, umfafst das Heft etwa 150 Artikel, darunter wieder eine Reihe solcher, welche den erfreulichen Beweis liefern, dafs den Verfassern nichts wesentliches entgeht. Weder das moderne Hydrargyrum formamidatum solutum ist da vergessen, dessen Bereitungsweise beschrieben und erklärt wird, noch das Keratin übersehen, dessen verschiedene Darstellungsmethoden kritische Beleuchtung erfahren. Ebensowenig ist die Aufnahme des Jodols versäumt worden, dessen Konstitutionsformel ihrer Ableitung nach ausführliche Erklärung findet. Bei den galenischen Mitteln finden sich wieder die bequemen tabellarischen Zusammenstellungen der verschiedensten Pharmakopöen, so z. B. bei den Linimenten. Bei dieser Gelegenheit mag bemerkt sein, dafs die Vorschrift der spanischen Pharmakopöe zu Linimentum Calcis, 1 Teil Mandelöl und 2 Teile Kalkwasser, sich auch bei uns der besonderen Vorliebe gewiegter Ärzte erfreut, was einigermafsen für die Richtigkeit der Unna'schen Ansicht über die Kühlsalben spricht, da keine andere Vorschrift einen so hohen Wassergehalt des Linimentes bedingt. — Jede neue Lieferung dieses Werkes zeugt aufs neue dafür, dafs dessen ganzer Plan richtig gedacht und durchdacht war. *Vulpius.*

Leitfaden der Physik von Dr. W. von Beetz, weil. ord. Professor der Physik an der technischen Hochschule zu München, ord. Mitglied der königl. bayerischen Akademie der Wissenschaften. Mit 339 in den Text gedruckten Holzschnitten. Neunte Auflage. Nach dem Tode des Verfassers bearbeitet und herausgegeben von J. Henrici, Professor am Gymnasium in Heidelberg. Leipzig. Th. Grieben's Verlag. 1888. Preis 3 Mk. 60 Pf.

Die beste Empfehlung, welche dem Leitfaden des vor zwei Jahren verstorbenen hervorragenden Hochschullehrers mit auf den Weg gegeben werden kann, liegt in der einfachen Thatsache, dafs die neunte Auflage desselben erschienen ist. In knapper, leicht verständlicher Sprache wird in dem etwa 350 Seiten starken Bande eine Fülle der interessantesten

physikalischen Thatsachen vorgetragen. Die Behandlung des Stoffes entspricht der Bestimmung des Werkes als Schulbuch, sie ist einfach und klar und nimmt nur dort zu mathematischen Beweisführungen ihre Zuflucht, wo es unbedingt notwendig erschien.

Der Herausgeber dieser neuesten Auflage von Beetz' Leitfaden hat mit sicherem Blick auch alle neueren Forschungsresultate soweit berücksichtigt, wie sie in den Umfang des Werkes passen. Nur eines wäre an demselben zu tadeln: das schlechte Papier. Es wäre zweifellos besser gewesen, der Verleger hätte den Preis um eine Kleinigkeit erhöht und ein besseres Papier gewählt.

Geseke. *Dr. Carl Jehn.*

Elemente der Experimental-Chemie. Ein methodischer Leitfaden für den chemischen Unterricht an höheren Lehranstalten. Von Dr. O. Lubarsch, ord. Lehrer am Friedrichs-Realgymnasium zu Berlin. In zwei Teilen. I. Teil: Die Metalloide. Berlin. Verlag von Julius Springer. 1888.

Verfasser widmet seinen Leitfaden der Verwirklichung der im Zirkularreskript des Unterrichtsministeriums vom 31. März 1882 ausgesprochenen Idee, wonach das Ziel des chemischen Unterrichts auf den Realgymnasien dahin präzisiert wird, dafs einerseits die Schüler an einem einfachen Stoffe und durch einfache, leicht durchsichtige Versuche in das Verständnis der induktiven Methode eingeführt werden und wobei andererseits die Gefahr vermieden werden soll, dafs die Schüler durch gleichmäfsige Behandlung aller Elemente und ihrer Verbindungen mit Lehrstoff überladen und zu überwiegend gedächtnismäfsiger Aneignung genötigt werden.

Dieser Vorschrift entsprechend ist im vorliegenden Buche das Experiment als das wichtigste, grundlegende Moment des ganzen Unterrichts behandelt. Die Experimente sind klar und deutlich auseinandergesetzt und zudem durch besonderen Druck hervorgehoben, so dafs sie auch hierdurch dem Schüler sofort als wesentlich auffallen. Von einer Beifügung von Zeichnungen hat dagegen der Verfasser Abstand genommen, vermutlich weil die Erklärungen auch so vollständig verständlich sind und aufserdem alle Versuche so gewählt sind, dafs sie vom Lehrer während der Unterrichtsstunde ausgeführt werden können.

Bezüglich der Einteilung des Stoffes ist Lubarsch bei der alten in Metalloide und Metalle geblieben, was für ein derartiges Schulbuch auch wohl am zweckmäfsigsten sein dürfte. Die Ausführung ist durchweg eine vorzügliche und dem zeitigen Stande der Wissenschaft entsprechende. So sei nur erwähnt, dafs der Prozefs der Schwefelsäurebildung in der Kammer bereits nach den erst vor kurzem von G. Lunge veröffentlichten Untersuchungsresultaten erläutert ist.

Das Werkchen, dessen zweiter Teil: Die Metalle, hoffentlich ebenso gut ausfallen wird, darf unbedingt empfohlen werden, und zwar auch zum Unterricht der pharmaceutischen Eleven.

Geseke. *Dr. Carl Jehn.*

Ein Beitrag zur Kenntnis der Samen von Pharbitis triloba Meia von Kasugura Hyrano, Assistent. Separatabdruck aus den Mitteilungen der kaiserl. japanischen Universität Tokio.

Verfasser gelangt zu dem Schlufs, dafs das Harz der Samen der zur Familie der Convolvulaceen gehörigen und in Japan einheimischen Pharbitis triloba völlig identisch ist mit dem Harz der Jalapeknollen.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

1888. August. 2

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XV. Jahrgang, Bd. 226, Hft. 16. (3. Reihe, Bd. 26, Hft. 16.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin.

Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

Inhalt:

A. Originalmitteilungen.

Seite

E. Utescher, Chloralcyanhydrin 713
Dr. Berendes, Pharmacie bei den alten Kulturvölkern 719

B. Monatsbericht.

Seite

H. W. Vogel, Über den Unterschied zwischen Heidelbeer- und Weinfarbstoff 743
C. Engler, Zur Bildung des Erdöls 743
Th. Salzer, Über das Verhalten einiger Säuren gegen Chromsäure u. Permanganat 744
Wilh. Bruns und O. v. d. Pfordten, Über das Quecksilberoxydul 744
H. Biltz, Über die Molekulargröfse des Schwefels 745
Prof. Gaule, Höhere Homologe der synthetischen Pyridine und Piperidine 745
K. Klüfs, Zur Kenntnis der unterschwefelsauren Salze . . 745
O. Wallach, Zur Kenntnis der Terpene 746
Heinr. Rebs, Untersuchungen über Schwefelverbindungen . 746
C. Pomeranz, Über das Cubebin 746
F. Emich, Amide der Kohlensäure 747
Friedr. Reinitzer, Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins 747
Berthelot und André, Der Phosphorgehalt der Pflanzen 748
Maximovitch, Die Naphtole als Antiseptica 748
Bufalini, Die Sozojodoltherapie 748
Buisine, Äpfelsäure im Wollschweifs der Schafe 749
Marty, Über d. Gipsen d. Weins 749
Curci, Muscari comosum . . . 750
Blondel, Über Strophanthus 750
Pesci, Ein neues Eisenhydroxyd 750
Dujardin-Beaumetz, Phenacetin 751
Dujardin-Beaumetz, Das Diamidophenylacridindinitrat 751
Balland, Die Bestimmung der Holzfaser im Mehl 751
Godefroy, Der Nachweis von Verunreinigungen im Sprit . 751
Schlösing, Eine langs. Verbrennung organ. Substanz . . 752
Simair, Die Schwefelwasserstoffbestimmung 752
Tauret, Terebethensäure . . . 752
Bouchardat und Voiry, Terpinol 753
Oeschner de Coninck, Zur Kenntnis der Ptomaïne 753
Gay u. Fortuné, Die Eigenschaften von Antipyrin 753

Ausgegeben den 31. August.

Seite

Gazeneuve u. Hugounenq, Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Harn 754
Riche, Die angebliche Gesundheitsgefährlichkeit d. Nickels 754
Arnaud. Das Pfeilgift Ouabaïn 754
Bucquoy. Secale cornutum bei Polyurie 755
Prof. Fahlen, Antipyrin und salpetrige Säure 755
Prof. Devar, Phosphorescenz und Ozon 755
John C. Hunter, Spiritus Aetheris nitrosi 756
W. H. Perkin, Apparat zur Aufrechterhalt. eines konst. Druckes bei Destillationen unter reduziertem Druck . . . 756
Charles de Walt Keefer, Über die Bestandteile von Aspidium marginale 756
Dr. B. W. Richardson, Über Atropa Mandragora 757
Mifsgestaltung der Blüten von Adonis vernalis 757
Herm. J. M. Schroeter, Cassia Marilandica L. 757
L. R. Stowel, Mikroskopischer Bau der Cotorinde 758
W. L. Turner und Dr. E. R. Squibb, Harzgehalt der Jalappenknollen 758
Dr. H. H. Rusby, Über die Gewinnung von Guarana . . . 758

C. Bücherschau.

Seite

Gaea, Natur und Leben, von Dr. Herm. J. Klein 759
Die alte und die neue Weltanschauung, von Carus Sterne 760

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen, 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 ℳ.

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstrafse No. 3/4, einzusenden.

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3400 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv“ entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Das Gesamt-Verzeichnis
des
Inhalts der Archivjahrgänge
1858—1873
von Dr. Hermann Thoms
wird den Vereinsmitgliedern gebunden und franco gegen Einsendung des Selbstkostenpreises von ℳ 3.— (und 5 ₰ Bestellgeld bei Posteinzahlung) auf Verlangen zugeschickt von dem **Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstr. 3/4.**

ARCHIV DER PHARMACIE.

26. Band, 16. Heft.

A. Originalmitteilungen.

Mitteilungen aus Dr. Brunnengräber's Laboratorium.

Von E. Utescher.

Chloralcyanhydrin.

Nachdem wir seit lange im Arzeneischatze einen Körper aus der Gruppe der Aldehydcyanhydrine besitzen, das Benzaldehydcyanhydrin, als den wichtigsten Bestandteil des Bittermandelwassers, ist neuerdings ein zweiter Körper aus dieser Gruppe als Arzeneimittel empfohlen worden, das Chloralcyanhydrat, das wir nach der jetzigen Nomenklatur besser Chloralcyanhydrin nennen, das Additionsprodukt von Cyanwasserstoff und Chloral:

$$CCl_3CH{}^{OH}_{CN}$$

Für die Chemie ist diese Verbindung keine neue; sie ist seit lange ein Beispiel, dafs die substituierten Aldehyde ebenso die charakteristischen Cyanhydrine geben bei Behandlung mit konzentrierter Cyanwasserstofflösung, wie die Aldehyde selbst; und ebenso ist sie seit lange für die Synthese interessant: wie das Acetaldehydcyanhydrin beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure Milchsäure gibt, so liefert das Chloralcyanhydrin unter gleichen Bedingungen Trichlormilchsäure:

$$CCl_3CH{}^{OH}_{CN} + 2H_2O + HCl = NH_4Cl + CCl_3CH(OH)COOH$$

Bekanntlich ist, wie hier, so überhaupt, jedes Aldehydcyanhydrin durch diese Reaktion einer der Wege, über den es gelingt, synthetisch Verbindungen mit höherem Kohlenstoffgehalt darzustellen.

Die Ähnlichkeit des Chloralcyanhydrins mit dem Benzaldehydcyanhydrin in chemischer Beziehung läfst die gleichmäfsige Wirkung erklärlich erscheinen und so auch die Thatsache, dafs das erstere zum Ersatz des Bittermandelwassers vorgeschlagen ist.

Das Molekulargewicht des Chloralcyanhydrins ist unter Benutzung der genaueren Atomgewichte = 172, des Cyanwasserstoffs = 26,99, daraus ergibt sich ein Gehalt von 15,7 Proz. Cyanwasserstoff, es würde also eine Lösung von 1 g + 156 Wasser resp. 6,37 : 1000 hinsichtlich des Blausäuregehaltes dem Bittermandelwasser entsprechen.

Das Chloralcyanhydrin besteht aus weifsen, etwas hygroskopischen Krystallen mit dem eigentümlichen Geruche des Chlorals; der Schmelzpunkt wird angegeben zwischen 59 bis 62 ^{0}, das mir vorliegende zeigte bei einem Gehalte von 95 Proz. des theoretisch berechneten Cyanwasserstoffes den Schmelzpunkt 58,6 ^{0}.

Schüttelt man dasselbe mit Wasser, etwa im Verhältnis 1:60, so zerfallen die gröfseren Stücke leicht, und bei oberflächlicher Betrachtung glaubt man eine Lösung zu haben, sieht man aber genauer hin, so kann man auch mit blofsem Auge auf der Oberfläche des Wassers resp. an den Wandungen des Glases und in der Flüssigkeit kleine feste Partikelchen erblicken, die sich unter dem Mikroskope als wohlausgebildete Krystalle erweisen; beim Erwärmen tritt völlige Lösung ein, allerdings unter teilweiser Zersetzung in Chloralhydrat und Cyanwasserstoff, die Lösung riecht intensiv nach Blausäure und gibt, was sie vor dem Erwärmen nicht that, mit Silberlösung einen Niederschlag von Cyansilber. In Spiritus löst sich die Verbindung ohne Zersetzung leicht auf.

Bei Anfertigung von Lösungen dieses äufserst giftigen Körpers müssen diese Verhältnisse beachtet werden, und sie werden auch den Arzt veranlassen, event. das Präparat in Spiritus lösen und event. dann die Lösung mit Wasser verdünnen zu lassen.

Von den chemischen Eigenschaften des Chloralcyanhydrins ist die, beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure Trichlormilchsäure zu geben, schon erwähnt; weiter gibt es alle Reaktionen seiner Komponenten, des Cyanwasserstoffs und des Chlorals. In letzterer Beziehung sind einige allgemein den Aldehyden zukommende Eigenschaften zu nennen, zunächst die Fähigkeit, Silbersalz zu reduzieren. Löst man 0,05 Chloralcyanhydrin in etwa 2,5 ccm $^1/_{10}$-Silberlösung, fügt dann 1 ccm Normalkalilauge hinzu, so tritt Reduktion des Silbersalzes ein, ebenso wie unter den gleichen Bedingungen durch Chloralhydrat.

Auch ammoniakalische Silberlösung wird reduziert, und zwar um so schneller, je weniger Ueberschufs an Ammoniak vorhanden ist.

Im Verhalten gegen heifse alkalische Kupferlösung tritt ein charakteristischer Unterschied zwischen Chloralhydrat und Chloralcyanhydrin hervor: während beim Zufügen des ersteren zu kochender Fehlingscher Lösung sofort Ausscheidung von Kupferoxydul stattfindet, entsteht beim Zufügen des letzteren eine klare, farblose Lösung von Cyandoppelsalz von Natrium und Kupfer.

Die Eigenschaft der Aldehyde, mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung intensiv violett zu färben, kommt dem Substitutionsprodukte, dem Chloral, nicht zu (Berichte 14, p. 791) — wir wollen lieber sagen, nicht ohne weiteres; denn macht man die unter ganz allmählichem Zusatz von schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung durch Zusatz von Alkalilauge, also z. B. durch Normalkalilauge, neutral oder schwach alkalisch, fügt zu 10 Tropfen dieser Lösung 0,1 Chloralcyanhydrin, so entsteht um die Krystalle herum sehr bald eine rotviolette Zone, beim Schütteln wird diese Farbe der ganzen Flüssigkeit mitgeteilt; auch Chloral resp. Chloralhydrat gibt die gleiche Reaktion. Im besonderen stimmt das Chloralcyanhydrin dann mit dem Chloralhydrat darin überein, dafs es beim Behandeln mit Alkalilauge zersetzt wird (mit Ammoniak erst beim Erhitzen), es entsteht Chloroform, ameisensaures Salz, bei ersterem aufserdem Cyanid.

Der Cyanwasserstoff läfst sich durch mehrfache Reaktionen nachweisen, am einfachsten, indem man etwa 0,05 Chloralcyanhydrin mit 0,2 Ferrosulfat und einigen Kubikcentimetern Normalkalilauge einige Minuten unter öfterem Umschütteln stehen läfst und dann die Mischung mit Salzsäure übersättigt; es ist in der alkalischen Flüssigkeit Ferrocyankalium entstanden und gleichzeitig ist auch ein Teil des überschüssigen Ferrohydroxyds oxydiert worden durch den Sauerstoff der Luft, so dafs jetzt die Flüssigkeit blau erscheint durch Ferriferrocyanid, Berlinerblau.

Die Hauptsache für uns ist die Prüfung, speziell die quantitative Bestimmung des wirksamen Agens der Verbindung, des Cyanwasserstoffs.

Kaiser und Schärges (Schweiz. Wochenschr. für Pharm. No. 19) weisen mit Recht darauf hin, dafs hier die Schmelzpunktbestimmung über die Reinheit des Präparats nicht hinreichenden Aufschlufs gibt, da die Schmelzpunkte des Cloralhydrats und des Chloralcyanhydrins sehr nahe bei einander liegen; der Schmelzpunkt des ersteren liegt bei 57°, der des letzteren wird angegeben bei 59 bis 62°; teilweise werden die

differierenden Angaben sicher ihren Grund haben in einem mehr oder weniger grofsen Gehalt an Chloralhydrat. Zur Gehaltsprüfung wird von den genannten Autoren an der citierten Stelle ein gewichtsanalytisches Verfahren angegeben, welches darauf beruht, dafs das durch Einwirken von Kalilauge entstandene Cyankalium durch Eindampfen mit Natriumthiosulfat in Rhodankalium übergeführt wird; der Rückstand wird in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; auf Zusatz von Kupfersulfat fällt (natürlich infolge der Gegenwart des überschüssigen reduzierenden Thiosulfats) Kupferrhodanür aus, welches getrocknet und gewogen wird; aus der Formel $Cu_2(CNS)_2 + H_2O$ berechnet sich leicht HCN.

Einfacher und leichter ausführbar ist unbedingt die mafsanalytische Prüfung, die aufserdem noch vor der angegebenen den Vorteil gröfserer Genauigkeit besitzt.

Zur Bestimmung des im Chloralcyanhydrin gebundenen Cyanwasserstoffs kommen zwei mafsanalytische Methoden in Betracht, erstens die Liebig'sche, zweitens die jodometrische. Behandelt man Chloralcyanhydrin mit überschüssiger Kalilauge, so wird dasselbe zersetzt in ameisensaures Salz, Chloroform und Cyankalium:

$$CCl_3CH{}^{OH}_{CN} + 2KOH = CHCl_3 + HCOOK + KCN + H_2O.$$

Cyankalium gibt bei Zufügen von Silbernitratlösung zunächst das Doppelsalz Cyansilbercyankalium AgCN . KCN; fügt man mehr Silbersalz zu, als zur Bildung dieses Doppelsalzes nötig ist, so tritt eine weifse Trübung ein, das Doppelsalz wird zersetzt nach der Gleichung:

$$AgCN . KCN + AgNO_3 = KNO_3 + 2AgCN.$$

Dies ist bekanntlich das Prinzip der Liebig'schen Bestimmungsmethode des Cyanwasserstoffs.

Unbedingt nötig ist bei der Anwendung derselben zur Prüfung des Chloralcyanhydrins die vorherige vollständige Zersetzung desselben, da sonst eine Reduktion von Silbersalz stattfindet.

Das Molekulargewicht des Chloralcyanhydrins ist 172; es entspricht bei der Bestimmung nach Liebig:

$$1\ AgNO_3 : 2\ KCN : 2\ CCl_3CH{}^{OH}_{CN}$$

1 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberl. = 0,0344 der Verbindung,

10 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberl. = 0,344 derselben.

Daraus ergibt sich folgende Methode:

Man wägt 0,344 Chloralcyanhydrin ab, löst dasselbe im Becherglase in wenig Spiritus, fügt 6 bis 8 ccm Normalkalilauge hinzu, erwärmt 5 Minuten im Dampfbade, fügt dann 30 bis 40 ccm Wasser zu, dann ein Körnchen Chlornatrium resp. einen Tropfen Normalsalzsäure, da ja Alkali im Überschufs vorhanden ist — bekanntlich wird durch Gegenwart von Chloriden die Endreaktion deutlicher, der Überschufs des Alkali zersetzt das Chlorsilber weniger leicht als das Cyansilber und es entsteht dauernde weifse Trübung als Endreaktion —, fügt dann so lange $^1/_{10}$-Normalsilberlösung hinzu, bis eine dauernde weifse Trübung der Flüssigkeit hervorgerufen wird.

Das Lösen in Spiritus geschieht deshalb, um eine Verflüchtigung des Chloralcyanhydrins, welches sonst teilweise auf der Oberfläche der wässerigen Flüssigkeit schwimmen wird, als solches zu verhindern.

Die zweite mögliche Bestimmungsmethode ist die jodometrische, die ganz analog ist der von mir angegebenen jodometrischen Bestimmung des Cyanwasserstoffs im Bittermandelwasser (Apotheker-Zeit. 1888 No. 14).

Auch hier wird zunächst das in wenig Spiritus gelöste Chloralcyanhydrin durch überschüssige Normalkalilauge in der Wärme völlig zersetzt, weil sonst der Verbrauch an Jodlösung zu hoch ausfällt. Es entspricht bei der jodometrischen Bestimmung des Cyanwasserstoffs 1 HCN : 2 J, es wird also der vierte Teil des bei der Liebig'schen Methode angewandten Chloralcyanhydrins hier dieselbe Menge $^1/_{10}$-Jodlösung verbrauchen, wie dort $^1/_{10}$-Silberlösung.

$$KCN + 2\,KOH + 2\,J = KCNO + 2\,KJ + H_2O.$$

Der Überschufs der Kalilauge, der die Jodstärke zersetzen würde unter Bildung von unterjodigsaurem Salz, mufs durch einen Überschufs von Magnesiumsulfat gebunden werden.

Man wird demnach in folgender Weise verfahren:

0,086 Chloralcyanhydrin werden in wenig Spiritus gelöst, mit 5 ccm Normalkalilauge versetzt, 5 Minuten im Dampfbade erwärmt, 40 bis 50 ccm Wasser, etwas Stärkelösung und 10 ccm Magnesiumsulfatlösung zugefügt; dann läfst man $^1/_{10}$-Jodlösung unter Umschwenken zufliefsen, bis durch Jodstärke die Flüssigkeit dauernd gefärbt erscheint.

Dasselbe Präparat bewirkte nach der ersten Methode einen Verbrauch von 9,5 ccm $^1/_{10}$-Silberlösung, nach der zweiten 9,45 ccm $^1/_{10}$-Jodlösung; 10 ccm hätten in beiden Fällen 100 Proz. des Cyanwassergehalts

entsprochen, der nach der Formel vorhanden sein sollte, so waren also einmal 95, einmal 94,5 Proz. gefunden worden.

Woher kommt der zu geringe Gehalt an Cyanwasserstoff? Wir haben oben gesehen, dafs beim Erhitzen mit Wasser das Präparat zersetzt wird, Blausäure wird frei; in einem bestimmten Falle, als ich 0,172 in 15 ccm Wasser in der Wärme löste, waren 9,5 Proz. des vorhandenen Cyanwasserstoffs frei, also ungefähr 10 Proz. des Chloralcyanhydrats zersetzt. Dies ist sicher der Grund dafür, dafs das Chloralcyanhydrin nicht rein war, und dies ist der Grund, weshalb auch nach der Vorschrift von Kaiser und Schärges niemals ein reines Präparat erhalten wird.

Die Zersetzung des Chloralcyanhydrins geht aber auch mit der Zeit in kalt bereiteter, spirituöser resp. wässeriger Lösung vor sich, ja ich kann schon jetzt beifügen, bedeutend schneller als die Zersetzung des Benzaldehydcyanhydrins unter denselben Bedingungen.

Eine Lösung von Chloralcyanhydrin in einem Gemisch von 1 Teil Spiritus und 2 Teilen Wasser 0,172 : 50, also etwa 0,5 HCN : 1000, gab nach fünf Tagen eine stärkere Reaktion, als ein sechs Wochen altes aqua amygdalarum amararum duplex, das mit 3 Teilen Wasser verdünnt wurde, also auch $0{,}5/_{1000}$ Cyanwasserstoff enthielt, auf Zusatz von Silberlösung. Die Veröffentlichung genauer Zahlen behalte ich mir vor.

Ob das Chloralcyanhydrin hinsichtlich der physiologischen Wirkung das Bittermandelwasser zu ersetzen vermag? diese Frage ist von mafsgebender Seite im bejahenden Sinne beantwortet worden.

Wenn man jedoch der Ansicht war, dafs die Lösung des Chloralcyanhydrins eine gleichmäfsigere Wirkung garantiere, weil es weniger zersetzlich und von gleichmäfsiger Zusammensetzung sei, so wird man diese Ansicht als eine nicht ganz zutreffende bezeichnen dürfen.

Übrigens kann von einem Ersatz des Bittermandelwassers überhaupt durch die besprochene Verbindung keine Rede sein, weil es niemals dasselbe da ersetzt, wo es vom Arzt als Geschmackskorrigens verordnet wird.

In technischer Beziehung läfst sich weiter, und nicht in letzter Linie, gegen den Gebrauch anführen der relativ hohe Gehalt des Cyanwasserstoffs, d. h. die kleine zur Dispensation gelangende Menge. Es würden vom chemisch reinen Präparate 0,01 entsprechen 1,57 g Aq. am. am.; da werden bekanntlich die Wägefehler auch bei akkuratem Rezeptieren schon zu beachten sein.

Aber wozu eigentlich sowohl hier als sonst der Ruf nach Ersatz des Bittermandelwassers? Man erhöhe zur Haltbarmachung den Spiritusgehalt und verschärfe die Prüfung, so wird die Klage der wesentlich verschiedenen Zusammensetzung des Bittermandelwassers verschwinden.

Pharmacie bei den alten Kulturvölkern.

Von Apotheker Dr. Berendes in Goslar a. Harz.

III. Die Pharmacie bei den Juden.

Im Osten von Ägypten hatten sich über weit ausgedehnte Landstriche die Stämme der Semiten ausgebreitet, so dafs das Gebiet, welches sie als Hirtenvölker durchwanderten, vom Schwarzen und Mittelmeer bis zum arabischen und persischen Meerbusen reichte. Zu ihnen gehören die Babylonier (Chaldäer), Araber und Hebräer. In häufiger und vielfacher Berührung mit ihren westlichen Nachbarn, hatten sie vieles von deren Sitten, Gebräuchen und Einrichtungen angenommen, ihr Leben und ihre Kultur entwickelte sich aber in der jedem Volksstamme eigentümlichen Weise vielseitiger und freier, als das streng gesonderte, auf sich allein gestellte und ausschliefsende Kastenwesen der Ägypter es diesen gestattete.

Die erste Stelle nehmen die Babylonier ein. Sie brachten frühzeitig ein von den ägyptischen Hieroglyphen vollständig abweichendes Schriftsystem zur Anwendung, teilten das Jahr anders ein und kamen bei Beobachtung der Sterne zu viel schärferen Resultaten. War in Ägypten Mafs und Gewicht nach der Regel der Priester geordnet, so führten die Chaldäer ein viel genaueres System ein, indem sie Mafs und Gewicht auf einander bezogen und in engste Verbindung brachten. Die Grundlage desselben bildet ein bestimmtes Gewicht Wasser. Ein Kubus Regenwasser von 822 000 g Gewicht war das babylonische Talent (Centner), welches in 60 gleiche Teile, Mana (μνᾶ der Griechen) zerfiel. Die Quadratflächen dieses Wasserkubus mafsen an jeder Seite eine babylonische Elle (234 alte Pariser Linien oder 51 cm), und je zwei Dritteile dieser Elle bildeten den babylonischen Fufs, gleich 156 Pariser Linien oder 34 cm. Dieses System wurde später von den Hebräern angenommen. Die Babylonier hatten ferner grofse Berühmtheit in der

Bereitung von Salben, die sie sowohl zu medizinischen als hauptsächlich zu kosmetischen und religiösen Zwecken gebrauchten. Die feinste unter ihnen war die Königssalbe, zu deren Herstellung sie 25 verschiedene Aromate mit Sesamöl gebrauchten.

Ihre Heilkunde war von der der Hebräer nicht verschieden.

Die Araber (Amalekiter) führen ihren Ursprung auf die Hebräer zurück, indem sie sich als direkte Nachkommen Noah's betrachten. Ihre Geschichte geht bis in das dunkelste Alter hinauf. Um das Jahr 2091 brachen sie mit anderen Hirtenvölkern in das Nilthal ein, und dort finden wir sie in später Zeit, als die Herrschaft der Hirtenkönige in Oberägypten längst aufgehört hatte, noch vor. Der lange Aufenthalt in Ägypten und der Verkehr mit dem geistig so hochstehenden Volke konnte unmöglich ohne Einflufs auf die Araber geblieben sein, und so sehen wir sie nach ihrer Vertreibung aus den Gebieten des Nil sich in zwei grofse Gruppen teilen, von denen die eine, nämlich die Stämme der Beduinen, getreu ihrer patriarchalischen Abstammung, das Nomadenleben beibehielt, während die andere sich bald feste Wohnsitze suchte und ihre Beziehungen zu Ägypten durch Anknüpfung reger Handelsverbindungen erweiterte, wozu ihr der Reichtum des Landes an Bodenerzeugnissen und Vieh aller Art hinreichende Mittel an die Hand gab. Arabien wurde in der Folge der Mittelpunkt eines grofsen Transithandels, indem die einzelnen Stämme den Transport der Waren zwischen Südarabien und Ägypten, Syrien und Babylonien vermittelten. In den Schilderungen der Reichtümer und des Wohllebens im sogenannten glücklichen Arabien überbieten sich die griechischen und römischen Schriftsteller. (Vergl. Herodot III, p. 107; Plin. hist. nat. VI, p. 32; Diodor. Sicul. III, p. 45; Strabo, p. 778.)

Aufser Aromaticis lieferte Arabien schon in früher Zeit wichtige Arzeneimittel; so führt Dioskorides an die Spina arabica, Aloë, Cuminum, Ammi, Ben (glans unguentaria), ein Dentifricum ex lapide arabica, Galanga arabica, Isotis arabica, Manna arabica, Ladanum arabicum, Gummi arabicum, Myrrha.

Haben die Araber für die Heilkunde in der alten Zeit wenig Bedeutung, da sie teils an den ägyptischen Gebräuchen festhielten, teils sich der Mittel und Methoden der Inder und Hebräer bedienten, so werden wir ihre Verdienste um die Wissenschaften, namentlich die Pharmacie, zur Zeit des beginnenden Mittelalters kennen und schätzen lernen.

Die Hebräer. Die in ihrer erhabenen Art einzig dastehenden Bücher der Hebräer[1]) leiten den Ursprung des Volkes bis zur Erschaffung der Welt und des Menschengeschlechtes hinauf. Die Nachkommen des ersten der Menschen, אָדָם, Adam (des aus der Erde, Adamah, gemachten) wurden verderbt und lebten in Lastern; da liefs Gott die grofse Flut kommen, aus der nur Noah sich rettete mit Weib und Kind und je einem Paar aller Tiere. Noah war somit der Stammvater der Menschheit, und seinen drei Söhnen war es vorbehalten, die Erde wieder zu bevölkern. Von Sem, dem Ersten, Hohen, leiten die Hebräer ihre Abkunft ab (Semiten), während Cham der Urvater der dunkelfarbigen (Ägypter) und Japhet der der halbfarbigen (Meder, Griechen, Armenier) Völker wurde.

Die einzelnen Stämme des Volkes Israel lebten als Nomaden unter ihren Patriarchen, deren Gestalten ihnen Vorbilder der Tugend, Frömmigkeit, Sitte und der rechten nationalen Art sind. Die Juden bildeten bei ihrer physisch kräftigen Entwickelung und gesunden Lebensweise im Altertum einen Volksstamm von hoher körperlicher Schönheit mit auffallend ausgeprägten Zügen, freier Stirn, lebhaften Augen, ausdrucksvollem Mund und stark gebogener Adlernase, Merkmale, die bei Männern stets einen edlen Charakter bezeichnen, bei Frauen aber mit der Anmut in den Zügen einen Ausdruck von sogenannter antiker Schönheit verbinden. Indes die fortwährenden Schicksale, der die ganze Geschichte hindurch auf dem Volke lastende physische und moralische Druck, der Mangel einer Beschäftigung, welche den Körper stählt und kräftigt, die auf den Stamm beschränkte Eheschliefsung, wie endlich geschlechtliche Ausschweifungen bewirkten eine allmähliche Degeneration des ganzen Volkes und nur vereinzelt finden sich noch Spuren jener alten Physiognomie, welche die Bezeichnung des „auserwählten Volkes“ rechtfertigt.

---

[1]) Von עבר (עֵבֶר) Eber (Heber), jenseitiges Land (jenseits des Euphrat), עברים (עִבְרִים) Eberim, die über den Strom Gekommenen. Auch wird dieser Ausdruck durch „Söhne“, Nachkommen der „Eber“, gedeutet (I. Mos. 10, 21). Den Namen Israel, יִשְׂרָאֵל, legte sich das Volk als einen nationalen Ehrennamen bei mit patriotischer Bezeichnung seiner Abkunft von glorreichen Vorfahren. Der erstere, vermutlich ältere und nicht so bedeutungsvolle, Volksname war namentlich im Auslande gebräuchlich und kommt im alten Testamente vorzüglich im Gegensatz zu modernen Völkern vor. Bei den Griechen und Römern, z. B. bei P a u s a n i a s, T a c i t u s, auch bei J o s e p h u s, ist er der allein gebräuchliche (*Ἑβραῖοι*, Hebraei); erst P l i n i u s wendet den Ausdruck Judaei an.

Die Religion der Hebräer scheint anfangs wie bei den Arabern und Phöniziern darin bestanden zu haben, dafs sie in gewissen Steinen und Wassern die Macht der Gottheit verehrten; aber die Tradition hat diese religiösen Gebräuche und Sitten wesentlich gereinigt und ihrer ursprünglichen Rohheit beraubt, und unter dem Patriarchen Abraham kam bereits die hohe Idee von dem Einen göttlichen Wesen, Elohim, אֱלֹהִים, oder El, der Starke, zum Durchbruch, welche durch die Offenbarung Gottes selbst ihre Bestätigung erhielt. Unter Abraham's Leitung zogen die Israeliten im Jahre 2140 v. Chr. nach Kanaan und im Jahre 1925 v. Chr. unter seinem Enkel Jakob nach Ägypten. Hier wurden sie schwer bedrückt, mufsten harte Frohndienste in den Bergwerken und bei den grofsen Bauten der ägyptischen Könige leisten, was sie um so empfindlicher traf, als sie, ein Hirtenvolk, an solche schwere Arbeit nicht gewöhnt waren. Sie beschlossen auszuziehen und wählten sich Osarsiph, einen Priester aus Heliopolis, der sich später Moses (der aus dem Wasser Gezogene) nannte, zu ihrem Anführer. Diesem göttlich begeisterten Führer gelang es nicht ohne Schwierigkeit, die gesellschaftlichen Verhältnisse seines durch Zwietracht und Hader unter sich veruneinigten und tief gesunkenen Volkes zu ordnen und ihm eine rein theokratische Verfassung zu geben; er ward nicht nur der Leiter, sondern auch der Erzieher des Volkes und gab die glänzendsten Proben seiner hohen Intelligenz und Geistesgröfse. Am Hofe des ägyptischen Königs Pharao als Adoptivsohn einer Prinzessin erzogen, wurde er schon früh in den Künsten und Wissenschaften der Priester unterrichtet und scheint besonders die Medizin und Chemie von ihnen erlernt zu haben. Dies bewies er durch die vortrefflichen Sanitätsgesetze, durch die Vorschriften für Blut- und Samenflüssige, sowie dadurch, dafs er es verstand, das goldene Kalb durch Feuer zu zerstören.[1])

Anfangs hing, wie bei allen Völkern des Altertums, so auch bei den Israeliten, die Heilkunde mit dem religiösen Kultus innig zusammen; alles, was nicht in den Bereich des offenbar zu Begreifenden gehörte, wurde dem unmittelbaren Einflufs der Gottheit zugeschrieben; von ihm kam Krankheit, er gab die Genesung. „Wenn du die Stimme des Herrn, deines Gottes, hörst und thust, was recht ist vor ihm, und seinen Geboten gehorchest und alle seine Gesetze beobachtest, so will ich keine der Krankheiten, die ich auf Ägypten gelegt habe, über dich bringen;

1) II. Mos. 32, 20.

denn ich bin der Herr, dein Heiland" (andere übersetzen: „dein Arzt").[1] Nach der theokratischen Verfassung des Moses war Jehovah oberster Arzt,[2] die Priester vermittelten seine Hilfe und seinen Beistand. War das Gebrechen eine Fügung des erzürnten Jehovah, eine Strafe für Vergehen, so mufste selbstverständlich die Heilung durch die Priester erfleht werden, und dies geschah durch Gebete und Opfer. Wird auch berichtet, dafs schon zu Zeiten der Patriarchen israelitische Kaufleute im Lande umherzogen, welche die Kranken um ihren Zustand befragten und ihnen Balsam, Myrrhe, Ambra und Gummi verkauften, so finden wir doch die Anwendung der eigentlichen Arzeneimittel sehr beschränkt. In den meisten Fällen wandten die Priesterärzte nur leichte diätetische Mittel an; ihre Hauptsorge war darauf gerichtet, den Krankheiten vorzubeugen, und das geschah durch die pünktlichste Vornahme der vielfachen und umfangreichen im Gesetz vorgeschriebenen Reinigungen und Waschungen. Die Aufstellung der hygienischen Grundsätze ist in der That eine grofsartige Leistung der damaligen Zeit.

Übrigens war und blieb die Ausübung der Heilkunde nicht ausschliefsliches Privilegium der Priester, vielmehr beweisen viele Stellen der Bibel, dafs diese sich auch in den Händen von Laien befand;[3] jene scheinen vielmehr nur eine Sanitätspolizei gebildet zu haben, deren Obliegenheit es z. B. war, die Aussätzigen zu besehen, ihre Absonderung zu bewirken und sie später für geheilt, „rein", zu erklären.[4] Unzählige Stellen erwähnen den Arzt ausdrücklich und gedenken seiner mit Ehren und Lobsprüchen,[5] bestimmen auch, dafs er für seine Bemühungen Lohn empfangen soll, stellen also gewissermafsen eine Medizinaltaxe auf.[6]

In den biblischen Büchern finden wir aufer dem Aussatze wenige deutlich ausgesprochene, namentlich innerliche, Krankheitsformen angegeben und beschrieben. Dieser aber ist bis ins kleinste Detail genau behandelt, ohne ein Mittel dagegen anzuführen. Haeser[7] unterscheidet bei den Orientalen, wo dieses Übel hauptsächlich vorkommt: 1. die eigentliche Lepra (morphea oder nodosa), jene scheufsliche Krankheit, von der

---

1) II. Mos. 15, 26.
2) V. Mos. 32, 39. Osias 6, 2.
3) II. Mos. 21, 19. II. Kön. 8, 29. Jerem. 8, 22. II. Chron. 16, 12.
4) III. Mos. 13.
5) II. Chron. 16, 2. Sirach 38, 1.
6) II. Mos. 1, 19.
7) Haeser, Gesch. d. Medizin, II, S. 77 ff.

Plinius[1]) ein so schauerliches Bild entwirft; 2. zahlreiche, jetzt als „skrophulöse“ bezeichnete Krankheitsformen; 3. syphilitische Leiden.

Die Thätigkeit der jüdischen Ärzte erstreckte sich somit nur auf leichte chirurgische Krankheiten und deren Heilung, als Wunden, Brüche von Gliedern u. s. w., wogegen sie einfache Mittel, Salben oder dergl., anwandten und Verbände anlegten.[2]) Für die Priester, welche mit nackten Füfsen den Tempeldienst verrichten mufsten und sich daher (?) leicht Unterleibskrankheiten (wohl wegen ihres üppigen Lebens) zuzogen, war ein eigener Arzt, medicus viscerum, angestellt. „Ben Achisah war über die, so an den Eingeweiden krank waren.“[3]) Aufser diesen Berufsärzten nennt uns die heilige Schrift noch andere, namentlich hochgestellte Personen, welche sich aus Liebhaberei oder Verehrung für die Wissenschaft selbst mit der Heilkunde, besonders mit der materia medica, befafst haben. So erzählt sie vom Könige Salomo, dessen Weisheit gröfser denn die aller Morgenländer sei und die selbst die der Ägypter übertroffen habe, dafs er auch die Kenntnis von den Gewächsen, von der mächtigen Ceder bis herab zum geringen Ysop, besessen habe und auch vom Vieh, vom Geflügel, vom Gewürm zu reden wisse.[4]) Der Midrasch (Sammlung der Gesetzesstudien) berichtet ferner, dafs dieser weise König von den natürlichen Heilmitteln sowohl aus dem Pflanzen- als Tierreiche genaue Kenntnis gehabt und seine Nahrung nur nach medizinisch - diätetischen Grundsätzen ausgewählt und bereitet zu sich genommen habe. Er selbst redet wiederholt von der Heilkunde[5]) und speziell von einem heilenden Kraut und heilenden

---

[1]) Plin. hist. nat. XXVI 1: „Tanta foeditate ut quaecunque mors praeferenda esset“.

[2]) Ezech. 30, 12.

[3]) Talmud Mischnah, II. Teil, IV. Schekalim 5. Talmud, d. i. Belehrung, umfafst im weiteren Sinne die ganze jüdische Lehre und deren Fortsetzung durch das Schrifttum; im engeren Sinne versteht man darunter die zu Gesetzesgeltung erhobenen Schriften. Er besteht aus zwei Teilen: 1. der Mischnah, welche aus den Schulen der Rabbinen, besonders des Akiba (120 v. Chr.), hervorging und um das Jahr 200 abgeschlossen wurde. Sie regelt in 63 Traktaten das ganze öffentliche und private Leben des jüdischen Volkes bis ins kleinste Detail; 2. der Gemara; sie ist der sehr wichtige Kommentar zur Mischnah. Sie existiert in zwei Rezensionen, der älteren jerusalemischen aus dem Ende des vierten, und der babylonischen, aus dem fünften Jahrhundert.

[4]) I. Kön. 4, 33.

[5]) Sprüche Salom. 6, 15; 12, 18; 29, 1.

Pflaster.[1]) Auch wird vermutet, dafs König Salomo die medizinischen Erfahrungen und Vorschriften, wie sie sich nicht allein bei den Israeliten, sondern auch bei den Nachbarvölkern vorfanden, gesammelt und in einem Buche unter dem Namen „Sepher Rephuot", welches im Talmud oftmals citiert wird, niedergelegt habe. Dieses ist dann wohl später auf die Propheten gekommen, welche dasselbe durch ihre Erfahrungen und die bei ihren Kuren gewonnenen Resultate erweiterten und vermehrten. Unter diesen mag es besonders Elisaeus gewesen sein, welcher das Sepher Rephuot gut zu benutzen verstand und durch seine unter Jehova's Beistande ausgeführten Kuren sich den Namen eines Wunderarztes erwarb.[2]) Als aber das Volk Israel später in Abgötterei zu verfallen drohte und statt zu seinem Gotte mehr zu anderen Mitteln seine Zuflucht nahm, schaffte der König Hiskias das Buch bei Seite und soll selbst in eigener schwerer Krankheit verschmäht haben, sich Rates daraus zu erholen. Ob dessen lobte ihn der Talmud in folgenden Worten: „Sechs Dinge hat der König Hiskias gethan: um dreier willen hat man ihn gelobt, um dreier willen aber nicht. Gelobt hat man ihn, dafs er die Gebeine seines Vaters Achas in einem Bette von Stricken zu Grabe gebracht, dafs er die eherne Schlange zerstofsen und dafs er das Arzeneibuch versteckt hat, worinnen Rezepte gestanden, wodurch alle Krankheiten zur Stunde geheilt wurden" (oder nach Rambam: „worinnen Talismane zur Heilung der Krankheit standen").[3])

Unter diesem frommen Könige ging die Heilkunde ihrem Verfall entgegen und in der babylonischen Gefangenschaft schwand sie vollends dahin mit allen den anderen geistigen Schätzen des in dumpfer Verzweiflung hinbrütenden Volkes.

Da trat Esra, ein zweiter Moses, als Reformator und Gesetzgeber der Israeliten auf. Im Jahre 478 v. Chr. führte er eine Karawane aus dem Exil zurück und war bestrebt, nicht allein die politische Restauration seines Volkes herbeizuführen, sondern dasselbe gleich seinem grofsen Vorgänger aus der tiefen geistigen Versunkenheit zu neuem Leben zu erwecken. Er sorgte für Hebung aller Wissenschaften, auch der Medizin; nach einer nicht verbürgten Nachricht soll er sogar die bei der Zerstörung Jerusalems vernichteten Bücher aus dem Gedächtnis

---

[1]) Buch d. Weisheit 16, 12.

[2]) II. Kön. 2, 9; 4, 1 ff.

[3]) Talmud Mischnah, II. Teil. Parchim m. 9.

wieder aufgeschrieben haben. Er stiefs aber in der Ausführung seiner hohen Pläne auf grofse Schwierigkeiten, indem einerseits die Befürchtung nahe lag, dafs die Juden durch die Einführung der ärztlichen Thätigkeit den im Exil angenommenen heidnischen Gebräuchen sich wieder zuwenden würden, andererseits bildete der bei den Juden sehr verbreitete Fatalismus ein unüberwindliches Hindernis. Sie gingen nämlich von der Idee aus, Gott sei der alleinige Herr, Lenker und Leiter der ganzen Natur und nur von ihm könne in bedenklichen Krankheiten Hilfe und Rettung kommen. Daher heifst es im Tone des Tadels von Asa: „Und auch in seiner Krankheit vertraute er auf den Herrn nicht, sondern auf die Kunst der Ärzte“,[1]) und im Talmud wird mit grofser Verachtung von den Ärzten gesprochen:[2]) „Der beste unter den Ärzten gehört in die Hölle“.

Eine neue Epoche beginnt für die Heilkunde um das Jahr 200 v. Chr. mit Jesus Sirach. Er tritt mit Kraft und Energie gegen das Dogma des Fatalismus auf und sucht gesunde Grundsätze in das praktische Leben einzuführen; mit warmen Worten empfiehlt er auch den Arzt:[3]) „Ehre den Arzt um der Not willen, denn der Allerhöchste hat ihn erschaffen; denn alle Arzenei ist von Gott, — durch sie heilet er und lindert den Schmerz; der Apotheker (*μύρεψος*) macht liebliche Arzeneien, bereitet gesunde Salben und seines Thuns ist kein Ende“.[4]) Es wurde ein medizinisches Kollegium zu Jerusalem eingerichtet und jede Ortsgemeinde verpflichtet, auf öffentliche Kosten einen Arzt, Rophe-Uman, nach anderen zwei solche, einen Rophe und einen Uman, zu halten. Auch bildete sich um diese Zeit eine Sekte, die Essäer (Philo nennt sie Therapeuten), welche bis in das vierte Jahrhundert n. Chr. in Judäa und Ägypten sich erhielt und vorzüglich mit der Heilkunde befafste.

Von einem rationellen Verfahren in der Arzeneikunde kann aber bei den Juden keine Rede sein; denn erstlich fehlen ihnen jegliche Kenntnisse in der Anatomie,[5]) da nach den Gesetzen die Berührung

---

[1]) Chron. 16, 12.

[2]) Talmud Mischnah, III. Teil, VII. Kiddaschin M. 14.

[3]) Nach Ansicht einiger Schriftsteller soll Sirach selbst Arzt gewesen sein.

[4]) Jes. Sirach 38 1 ff.

[5]) Der Talmud Mischnah VI. Teil VI. Oheloth M. 8 nimmt 243 Glieder beim Menschen an.

einer Leiche im höchsten Grade unrein macht. Dann konnten sich die Ärzte weder in der Theorie noch in der Praxis frei bewegen, da sie fürchten mufsten, bei jeder Gelegenheit eine der unzähligen mosaischen Gesetzesvorschriften zu verletzen. Daher kommt es auch, dafs die Errungenschaften des Auslandes, namentlich der sehr weit in der Medizin vorgeschrittenen Griechen, den Juden nicht zu gute kommen.

Den Zeitraum von Moses bis etwa zur Zerstörung Jerusalems durch Titus im Jahre 70 n. Chr. nennt man die biblische Periode der Heilkunde, die zweite von 70 bis 200 n. Chr. die vortalmudische, während man der talmudischen von da ab einen Zeitraum von 500 Jahren einräumt.

Die in der Bibel und dem Talmud zerstreut vorkommenden Mittel, welche von den alten Juden angewandt wurden, entstammen allen drei Naturreichen, zum allergröfsten Teil dem Gebiete der Botanik, die aus dem Tierreich genommenen scheinen hauptsächlich zu sympathetischen Kuren benutzt zu sein.

Ein Weinbergvogel Zipporeth Cramin wurde gebraucht, um scharfsinnig und klug zu werden,[1] der Zahn vom toten Fuchs machte Schlaf, der vom lebendigen vertrieb denselben,[2] die Fischgalle wurde bei Augenkrankheiten benutzt,[3] die Galle von einer Weihe gegen den Bifs des Skorpions, das Blut der Fledermäuse (auch der Hühner) gegen Auswüchse und Flecken im Auge, Urin gegen Schlangen- und Eidechsenbifs, Viehmist diente zu Umschlägen bei Podagra, Vogelmist innerlich bei Hämorrhoidalkrankheiten, Hundekot bei katarrhalischen Fiebern. Asche von Tierkörpern, Wachs und Fette wurden zur Bereitung von Salben und Pflastern gebraucht. Auch wird der Blutegel erwähnt[4] und der Moschus als Heilmittel in Hämorrhoidalleiden gerühmt. Der nüchterne Speichel (Rauk tafel) diente bei Augenkrankheiten.

Dieser, d. h. der im nüchternen Zustande abgesonderte, Speichel war im Altertum überhaupt, besonders aber bei den Israeliten, ein geschätztes Arzeneimittel, vorzüglich gegen Augenübel. In der Bibel finden wir mehrfach erwähnt, dafs Jesus, der Stifter der christlichen Religion, sich desselben bediente, um Augen- und Ohrenkranke zu heilen.[5])

---

[1]) Talmud Mischnah II. Teil, Schabbath IX. M. 7.
[2]) l. c. VI. M. 10.
[3]) Tobias 11, 15.
[4]) Talmud Mischnah II. Teil, Schabbath V. M. 4.
[5]) Marc. 7, 32; 8, 33; Johann. 9, 6.

Auch der Talmud führt denselben als solches Mittel an: „Der Speichel eines Erstgeborenen väterlicher Seite ist in Augenkrankheiten vorzüglich heilsam".[1]) Ebenso rühmen die Schriftsteller des Altertums die wohlthätige Wirkung des Speichels, so Tacitus,[2]) Galen.[3]) Plinius, welcher denselben bei mancherlei Gebrechen für wirksam hält, — „omnium vero in primis jejunam salivam contra serpentis praesidio epe docuimus; sed et alios efficacis ejus usus recognoscat vita"[4]) — empfiehlt besonders den nüchternen Speichel der Frau bei Augenentzündungen: „Mulieris quoque jejunae salivam potentem dijudicant cruentatis oculis et, si contra epiphoras ferventes anguli oculorum subinde madefiant, efficacius, si cibo vinoque se pridie ea abstinuerit".[5]) Auch heute noch nimmt der Speichel seine Stelle in der Volksmedizin ein: die Hebammen und Wärterinnen pflegen die entzündeten Augen der Säuglinge damit zu benetzen, bei Fliegen- und Mückenstichen bestreicht man die getroffene Stelle der Haut unwillkürlich mit Speichel; ja die Natur selbst scheint uns auf dieses einfache Mittel hinzuweisen, sehen wir doch die Tiere, namentlich Hunde, Wunden und Geschwüre durch Belecken zur Heilung bringen.

Wenn wir die chemische Zusammensetzung des Speichels betrachten (Schleim, Eiweifs, Chlornatrium, phosphorsaures Natron, Ammoniak und Kalk und Spuren von Cyan), so leuchtet ein, dafs diese Bestandteile geeignet sind, wohlthätig, reinigend auf wunde Stellen zu wirken.

Aus dem Mineralreiche kommen folgende Mittel vor: Nether, Nitron, Natrum, Borith, ein Laugensalz aus Vegetabilien, Aschlag.

Diese drei Ausdrücke hat man in der verschiedensten Weise ausgelegt. Mit Bezugnahme auf die Schriftsteller anderer älterer Völker, namentlich Dioskorides und Plinius, kann das erstere nichts anderes sein als Natrum. In der Anmerkung 64 zu M. 5. IX. Schabbath Mischnah Talmud wird es als ein Kraut (arabisch Kali) hingestellt, aus dessen Asche man Glas mache und durch Vermischen derselben mit Öl eine Seife, um Kleider zu reinigen. Borith soll aus der Asche von Salsola-Kali bereitet sein und wurde gegen die Gelbsucht gebraucht, ebenso

---

[1]) Talmud Tract. Baba-bathra 126b.

[2]) Tacit. hist. IV. 8.

[3]) Galen, de simpl. facult. I. 10, IX. pag. 185.

[4]) Plin. hist. nat. XXVIII. 4 (17).

[5]) Plin. l. c. 7 (22).

diente es als Zusatz zu Salben gegen Fisteln und Geschwüre. Es wird mit dem Nether oft verwechselt, auch (nach Buxtorf) für Borax (arab. Borak) gehalten. Aschlag, heifst es in der oben genannten Anmerkung weiter, werde von einigen für Schoenaga gehalten, welches in den Ritzen der Perlen sich befände und mit eisernen Pfriemen daraus hervorgezogen werde, von anderen für radix oder herba Lanariae (*στρούθιον*, Dioscor.). Auch hat man versucht, es von „Scheleg", Schnee, herzuleiten.[1]) In den beiden ersten Namen dürften wir unzweifelhaft Ausdrücke für das Natron- und Kalicarbonat vor uns haben.[2])

Alaun (Alam, Jarif) wurde gegen Gelbsucht angewandt.

Thonerde, Siegelerde (Adamah) diente als Enthaarungsmittel.

Erhaltungsstein (Æben tekumah) wird im Talmud als Schutzmittel gegen Fehlgeburten empfohlen; Quecksilber (Asparcha, Kesef choj), Silberglätte (Almartaga, Morchesita) als Heilmittel in Hämorrhoidalkrankheiten.

Salz (Meloh) wurde wahrscheinlich aus dem salzhaltigen toten Meere gewonnen. Es diente nicht allein als notwendige Würze der Speisen, sondern wird auch vom Talmud als Prophylakticum gegen vielerlei Krankheiten erwähnt, namentlich unmittelbar nach dem Essen genommen. Mit Öl und Sauerteig gemischt wurde es in der Mundfäule angewandt, auch bildete es ein Hauptingredienz vieler Salben.

Ein Korn Salz diente gegen Zahnschmerzen.[3]) Auch schrieb man dem Salz desinfizierende Kraft zu; denn als dem Propheten Elisäus berichtet wurde, dafs das Wasser von Jericho schädliche Bestandteile enthalte, liefs er sich Salz bringen, das er in die Quelle warf und dieselbe unschädlich machte.

„Ich habe dieses Wasser gesund gemacht und wird ferner kein Tod darin sein, noch (Fehlgeburt) Unfruchtbarkeit." (II. Kön. 2, 19 ff.)

Unter den aus dem Pflanzenreiche stammenden Mitteln unterscheidet der Talmud sogenannte Haus- oder diätetische Mittel und eigentliche Arzeneimittel. Die ersteren wurden von den alten Juden mit Vorliebe auch in gesunden Tagen gebraucht, zum Würzen der Speisen, zur Erleichterung der Verdauung u. s. w. Um ferner die übelriechende Ausdünstung des Körpers in dem heifsen Klima des Orients zu vermindern und zu verdecken, war neben häufigem Baden das Salben mit Balsam

---

[1]) Vgl. Job. 9, 3.

[2]) Vgl. Jerem. 2, 22.

[3]) Talmud Mischnah II., Schabbath 6 M. 5.

und wohlriechenden Ölen und das Räuchern mit Gewürzen und feinen Harzen eine beliebte Sitte und ein allgemeiner Brauch.

Zu den diätetischen Mitteln gehören:

Das Wasser, als Getränk, kalt und warm zum Umschlag und zum Bade.

Der Wein (Jagin, talm. Chamro) wird als diätetisches Mittel in der Bibel häufig empfohlen gegen Magenkrankheiten,[1]) ja er wurde als ein Universalmittel geschätzt, indem vom Rabbi Banal berichtet wird, dafs er vor der Thür des königlich persischen Gerichtslokals folgenden medizinischen Spruch gefunden habe: „Das vorzüglichste Heilmittel ist der Wein, und nur an demjenigen Orte, wo kein Wein anzutreffen ist, da mögen (andere) Medikamente gesucht werden".[2]) Auch wurde bei Beschneidungen vom Operateur ein Mund voll Wein über die Wunde gespritzt, um die Blutung zu stillen.

„Schechor" war bei den Israeliten ein künstlicher Wein. Die Talmudisten erwähnen mehrere Arten, so den aus Datteln; die Früchte wurden mit Wasser maceriert und dann gekeltert. Nach Xenophon (Cyropaed. II, 2) verursachte er Kopfweh. Ferner das medische Bier oder der Gerstenwein (Schechar), aus in Wasser geweichtem Weizen oder Gerste, und „Cottach", das babylonische Getränk, aus geschimmeltem Brot, Salz und saurer Milch. Eine zweite sehr häufig benutzte babylonische Brühe (Kascha) war eine aus abgekochtem Leinsamen, Salz, saurer Milch und Brot bestehende Suppe. Setham (ζῦθος) war das aus je einem Drittel Gerste, Safran und Salz zubereitete, dem ägyptischen ähnliche Getränk.[3]) Es wurde auch als Heilmittel bei Wechselfieber, Rheumatismus und Auszehrungskrankheiten gebraucht.

Essig (Chaunez) wurde sowohl aus Wein (Weinessig) als auch aus Bier (Bieressig) bereitet und gab für sich allein oder mit Wasser, Öl und anderen Substanzen vermischt ein kühlendes und zusammenziehendes Getränk. Er wurde gegen Zahnschmerzen und bei Blutungen zu Umschlägen gebraucht. Essig nannten sie auch einen bitteren, nur medizinischen Zwecken dienenden Trank, der eine betäubende Wirkung hatte.[4])

Honig (T'wasch), eine Lieblingsspeise der alten Hebräer. Sie kannten drei Arten: den der wilden Biene, den Traubenhonig, der aus

---

[1]) Buch d. Richter 9, 13. Psalm 104, 15. Timoth. 5, 23.

[2]) Talmud Tract. Baba-bathra 58.

[3]) Talmud Mischnah II. Teil, Pesachim 3 M. 1.

[4]) Matth. 27, 34.

dem bis zur Syrupsdicke eingekochten Most, und den Dattelhonig, welcher aus reifen Datteln bereitet wurde. Sie wandten den Honig innerlich bei Heifshunger und in der Hypochondrie, äufserlich bei Hautausschlägen in Salben und Pflastern an.

Milch (Cholow) war gleichfalls und ist heute noch ein Lieblingsgetränk der Orientalen. Sie nahmen sie von Schafen, Ziegen, Kühen und Kamelen; letzterer wurde eine berauschende Kraft zugeschrieben. Die Ziegenmilch wird als heilsam bei Brustkrankheiten gerühmt.

Öl (Schemen) spielte sowohl im Haushalte und Kultus, als auch in der materia medica der Hebräer eine grofse Rolle. Es wurde innerlich bei der Bräune und Darmgicht, äufserlich zum Einreiben des Unterleibes in der Kolik und bei hartnäckiger Verstopfung gebraucht. Hauptsächlich diente es aber zur Herstellung von Salben und Pflastern. Sie kannten und gebrauchten: das Baumöl (Schemen Sajis), Ol. olivarum; die beste Sorte war das Omphakinon, welches aus unreifen Früchten schwach geprefst wurde; — Myrrhenöl (Schemen Satchos), es ist der frische Saft der Myrrhe, auch Stacta oder Mur genannt; mit Öl gemischt heifst es Stacton; — Rosenöl (Schemen Wered); es war nicht immer das echte Öl aus Rosa centifolia, sondern wurde von einem dornenlosen Strauche mit flatternden Blumen gewonnen und diente als Heilmittel bei Wunden und Hautausschlägen. Man bereitete es durch Ausziehen der Rosen mittels Sesam- oder Olivenöl;[1]) — Ricinusöl (Schemen Kik) wurde durch Auskochen und warmes Pressen der Früchte von Ricinus communis gewonnen und diente demselben Zwecke wie heute; — Nufsöl (Schemen Egausim); — Sesamöl (Schemen Sumschenim) [wird auch durch Leinöl übersetzt]; — Rettigöl (Schemen Z'naanaus); — Koloquintenöl (Schemen Psakuant) aus dem Samen von Cucumis Colocynthis; — Bergöl (Schemen Naft); — Fischöl, Thran (Schemen Dogim).

Balsam (Zori), das feinste Salböl, von Amyris gileadensis; er kommt auch unter dem Namen Apharsemon (Opobalsamum) vor und wurde aus Gilead und der Umgegend von Jericho bezogen. Nicht nur als Kosmeticum, sondern als vorzügliches Heilmittel bei vielen inneren und äufseren Krankheiten finden wir den Balsam öfter in der Heiligen Schrift angeführt,[2]) so gegen Kopfschmerzen und stumpfe Augen, bei Krämpfen und hysterischen Zufällen, bei Darmkrankheiten und gegen die Pest.

---

[1]) Talmud Mischnah I S. 135.

[2]) Jerem. 8, 22; 46, 11.

Der Balsam (unser Balsamum de Mecca seu gileadense), wurde durch Einschnitte in die Rinde und Auffangen der dünnen Tropfen mit Wolle oder in kleinen Hörnern gesammelt.

Feigen (T'enoh) von Ficus Carica wurden unter die vornehmsten Produkte Palästinas gezählt und vielfach angebaut. Man wandte sie reif und halbreif an. Die früh- oder halbreifen (Poga, Bechora) setzen um die Frühlings-Nachtgleiche an und reifen im Juni; die Sommerfeigen (Karmuse) im Juni und sind im August geniefsbar; die Winterfeigen setzen im August an und werden im Spätherbst reif. Getrocknet heifsen sie „Doblach". Um das Reifen zu beschleunigen, werden die grünen Früchte öfter mit Öl bestrichen oder durchlöchert, damit das Öl oder Regenwasser besser eindringen kann.[1] Die Feige findet in vielen Fällen innerliche und äufserliche Anwendung, im letzteren Falle besonders als Pflastermasse.[2]

Granatapfel (Rimaun), Punica Granatum, wächst als Strauch im ganzen südlichen Europa wild, wird aber in Palästina durch Kultur zu einem 6 bis 7 m hohen Baume gezogen.

Dattelpalme (Tomor), Phoenix dactylifera, L., wuchs hauptsächlich in der Gegend von Jericho, daher diese Stadt den Namen „Palmenstadt" hatte. Der Baum ist jetzt selten, erreicht aber eine Höhe von etwa 35 m und ein Alter von 200 Jahren. Die Frucht wurde teils roh gegessen, teils zum Auspressen des Saftes benutzt.

Apfel (Tapuach) wurde zur Stärkung und Erquickung genossen,[3] zur Bereitung eines Apfelweins gebraucht und diente als Heilmittel bei Darmgicht und Unterleibsbeschwerden.

Pistaziennüsse (Batnim), Pistacia vera, L., sind die Früchte eines in Palästina, Syrien und Persien wachsenden Baumes von 3 bis 6 m Höhe; sie haben einen würzigen Geschmack, der dem Magen zusagt, wurden von den Orientalen gern genossen und hoch geschätzt.[4]

Mandeln (Schekedim), Amygdalus communis, L., wurden roh genossen und zur Ölbereitung verwandt.[5]

Oliven (Sajis), Olea europaea, L. Der Ölbaum, eines der vorzüg-

---

[1]) Talmud Mischnah I, Schfü'th 2, M. 5.
[2]) II. Kön. 20, 7. Jes. 38, 21. Auch Dioscor. I. 142.
[3]) Hohe Lied 2, 5.
[4]) I. Mos. 43, 11.
[5]) I. Mos. l. c. IV. 17, 18.

lichsten Gewächse Südeuropas, wurde in Palästina an Bergen in besonders angelegten Gärten gezogen. Der Stamm erreichte eine Höhe von 6 bis 9 m. Die Frucht lieferte den alten Juden eine angenehme nährende Speise und das Öl, welches, aufser zu vielen anderen Zwecken, als Augenmittel diente.[1])

Kappern (Zelef, Kapras), Capparis spinosa, L. Die linsen- bis erbsengrofsen, rundlichen, noch geschlossenen grünen Blütenknospen (gemma capparotidis) wurden teils roh, teils mit Essig oder Dattelwein eingemacht genossen. Sie sollen nicht nur den Appetit anregen, sondern auch zur Wollust reizen.

Weizen (Schittah), Triticum sativum, wurde als Mehl (Kettah) zu Brot verbacken und roh als Arzeneimittel gebraucht, so als Aufschlag auf Geschwüre, die Weizenkleie galt für ein Hautverschönerungsmittel.

Gerste (Sauroh), Hordeum vulgare, wurde in derselben Weise wie Weizen angewandt; das Mehl benutzte man zu einem Brei in Auszehrungs- und Wurmkrankheiten. Die geschälte Gerste (Arson) diente zu dem so nahrhaften und viel gebräuchlichen Schleim.

Linsen (Adaschim), Ervum Lens, L., werden vom Talmud als Abführmittel bei Unterleibsbeschwerden und als Präservativ gegen die Bräune genannt. Derselbe erwähnt eine in der Medizin angewandte Hülsenfrucht (Tophach), vielleicht Ervum cervilia, L.

Wassermelonen (Awatrischim), Cucurbita citrullus.

Knoblauch (Schum), Allium sativum, L., ist in Ägypten und Palästina von süfslichem Geschmack und war den Juden sehr beliebt, so dafs sie sich in der Wüste danach sehnten. Die Talmudisten erwähnen ihn als Heilmittel gegen Melancholie und Hypochondrie, gegen männliche Impotenz und bei Wurmkrankheiten.

Lauch (Chozir), Allium porrum, L.

Portulak (Chalaglugis), Portulaca oleracea, L.

Zwiebeln (Bozel), Allium cepa, L., bildeten sehr beliebte diätetische Mittel.

Kümmel (Komaun), Cuminum Cyminum, L. Römischer Kümmel war ein Gewürz und Heilmittel. Der Talmud erwähnt ihn als Wundmittel bei der Beschneidung und als Arzenei gegen Bluthusten. Auch der gewöhnliche oder Feldkümmel wird erwähnt.

Schwarzkümmel (Kozach), Nigella sativa, L.

---

1) Psalm 105 (104), 15.

Dill (Schawas), Anethum graveolens, L., werden in der Bibel und im Talmud häufiger erwähnt,[1] ebenso

Koriander (Gas oder Kruska), Coriandrum sativum, L. Im Talmud wird ausdrücklich der kultivierte vom wildwachsenden unterschieden.

Leinsamen (Kasno), Linum usitatiss., wurde in manchen Krankheiten angewandt.

Kohl (K'rues) erfreut sich im ganzen Altertum einer besonderen Vorliebe und Verehrung.[2] Nach dem Talmud erreichte er eine solche Höhe und Gröfse, dafs man ihn mittels einer Leiter besteigen konnte. Seine medizinische Kraft wird sehr geschätzt.

Rettig (Z'naun), Raphanus sativ., L., Lattig (Schasanas), Kresse (Schecholim), Petersilie (Karpas) sind sehr häufig vorkommende diätetische Mittel, das letztere namentlich in der Schwangerschaft sehr gebräuchlich.

Senf (Cherdal) gedieh gleichfalls zu einem hohen Strauche;[3] beide Arten, Sinapis alba und nigra, standen als Prophylaktica in Ansehen und Gebrauch.

Pfeffèr (Parpali), Piper nigrum rotundum, und (Palpali) P. longum. Der Talmud wendet Holz und Früchte an gegen üblen Mundgeruch und Darmgicht.

Ingwer (Sangibil), Amomum Zingiber, L., wird als stärkendes Heilmittel im Talmud erwähnt.

Endlich seien noch genannt als vielfach angewandte diätetische Getränke:

Oenogarum (Anigraun), aus Wein und einem Aufgufs von Majoran oder Mangold (Beta vulgaris) bereitet.

Oxygarum (Ansigraun), ein Kräuterwein, oder auch eine Brühe aus Salzfischen und Essig. Molken (Nesibi) dienten als Heilmittel in inneren Krankheiten.

In Bezug auf Diätetik spielte in dem Volksleben der Hebräer eine sehr grofse Rolle die Makrobiotik oder die Lehre von der Erhaltung und Verlängerung des menschlichen Lebens. Hierauf waren die durch Moses dem israelitischen Volke gegebenen Reinigungs-, Speise- und Keuschheitsgesetze gerichtet, ja selbst die Religionsvorschriften hatten

---

1) Jes. 28, 25 u. 27.
2) Vgl. Dioscor. II. 108. Plin. hist. nat. XX. 9.
3) Matth. Evangel. 13, 22.

diesen Zweck, wie ihn verschiedene Bibelstellen,[1]) in denen Jehovah an die Erfüllung derselben als vornehmste Verheifsung ein langes Leben knüpft, erkennen lassen. Die Makrobiotik kommt für uns insofern in Betracht, als einige Präservativmittel, deren sich die Juden nach Angabe des Talmud bedienten, um Krankheiten zu verhüten oder ihnen vorzubeugen, Erwähnung verdienen. Vor allem ist es nächst Sauberkeit der Kleidung peinliche Reinlichkeit des Körpers. „Äufsere Reinlichkeit hat Herzensreinigkeit zur Folge", sagt der Talmud,[2]) und: „Unreinlichkeit am Haupte verursacht Blindheit, an den Kleidern Wahnsinn; am Körper sind die Folgen Aussatz und Blattern.[3]) Daher hatten sie eine Menge die Reinlichkeit bezweckende Gebräuche und Verrichtungen, und die Gesetzgebung hat dieselben nicht allein sanktioniert, sondern vor oder nach jeder besonders wichtigen Handlung als Religionsgesetz Waschungen und Bäder verordnet. Zu diesem Zwecke liefs Moses die Bäder in Flüssen nehmen.[4]) Später wurden öffentliche Bade-Anstalten eingerichtet, auch hatten die Vornehmeren besondere Baderäume in den Vorhöfen ihrer Häuser.[5])

Dann war man sehr vorsichtig und sorgfätig in Auswahl und Anwendung der Speisen. Honig, Milch, Öl, Zwiebeln, Hülsenfrüchte lieferten ihnen die vorzüglichste Nahrung; ihre Hauptkost aber war Brot (Lechem), ein in Kuchen geformter und im Ofen auf Kohlen gut ausgebackener Teig; daher der Ausdruck: „Lechol lechem", Brot essen für Mahlzeit halten. Ihr Getränk war Wasser, zuweilen mit Essig vermischt, oder Wein, bis zu $^2/_3$ mit Wasser verdünnt.

Die gröfste Vorsicht und anerkennenswerteste Tüchtigkeit legte der Gesetzgeber durch die Auswahl der zum Genufs erlaubten Tiere an den Tag. Wollte er auf der einen Seite dem menschlichen Organismus aus dem Tierreiche nur das Edelste und Beste zuführen, um denselben nicht zu erniedrigen und der Annäherung an Gott, seinen Schöpfer und Herrn, nicht untauglich zu machen, so trug er auf der anderen Seite den unter dem dortigen Klima zu beobachtenden medizinischen Grundsätzen in betreff der Verdaulichkeit der Speisen volle Rechnung, indem er z. B. das schwere hartfaserige Fleisch vom Kamel (dieses sollte

---

1) II. Mos. 20, 12. Ephes. 6, 2, 3.
2) Tr. Sota 49.
3) Tr. Nedorim 81.
4) III. Mos. 15, 13. II. Kön. 5, 10.
5) II. Samuel 11, 2.

überdies wegen seines grofsen Nutzens als Lasttier vor Ausrottung geschützt werden), Talg, die Fettstücke vom Rind-, Schaf- und Ziegenvieh von der Nahrung ausschlofs. Ebenso durfte kein Blut genossen werden. Ob das Verbot des Fleisches von Ratten, Kaninchen, Schweinen eine Folge der Beobachtungen war, dafs nach dem Genufs derselben Krankheitserscheinungen aufgetreten waren, deren wahre Ursache aufzudecken erst der neueren Zeit vorbehalten war, mag dahingestellt sein. Auffallend ist der Bericht eines Dr. John Wortobes, Arztes am St. Johannesspital in Beirut, wonach in dem Dorfe Khian in der Nähe der Jordanquellen durch den Genufs trichinösen Wildschweinefleisches eine Trichinenepidemie ausgebrochen ist. (Virchow's Archiv 1881, März.)

Ferner verordnet der Talmud einen regelmäfsigen Schlaf, namentlich rühmt er den Morgenschlaf: „Der Frühschlaf ist dem Körper das, was Politur dem Eisen ist". Mehr als 60 Atemzüge soll man am Tage nicht schlafen.[1])

Zu besonderer Sorge liefsen es sich die Hebräer sein, dafs alle Funktionen des Körpers stets guten Fortgang hatten, namentlich dafs die Leibesöffnung regelmäfsig stattfand. Zurückgetretener Stuhlgang kann die Wassersucht bewirken, verhaltene Harnentledigung Bleichsucht zur Folge haben. „Silun hachauser mecoie es haodam lide jerokaun".[2]) Als wohlthuende Mittel, Obstruktion zu verhindern oder zu beseitigen, empfiehlt der Talmud:

1. Dattelpalmwein, welcher durch Anzapfen des Baumes oder durch angebrachte Schnitte in den Stamm gewonnen wurde; er liefs sich aber nicht länger als 24 Stunden aufbewahren. Ein einziger Becher dieses natürlichen Dattelsaftes reichte hin, um durch Erweichung der Exkremente Leibesöffnung zu bewirken, ein zweiter führte gelinde ab, ein dritter aber übte solche Wirkung, dafs das eingenommene Mittel in unveränderter Form wieder ausgeleert wurde.[3])

2. Die Frucht der Dattel selbst (Tamar), welche einen sehr süfsen, gelinde abführenden Saft enthält.

3. Babylonisches Bier (Schikra Debabloi);[4]) nach Angabe des Talmud wirkte dieses aber nur bei solchen, die sich an den Genufs

---

[1]) Tr. Sucka 26.
[2]) Tr. Berach. 65.
[3]) Tr. Sabb. 110a.
[4]) l. c.

desselben noch nicht gewöhnt hatten, auch durfte es höchstens alle 40 Tage genommen werden.

4. Ägyptisches Dekokt (Setum chamizri);[1]) dasselbe scheint eine drastische Wirkung gehabt zu haben; denn der Talmud warnt davor, es schwer Erkrankten und Schwangeren zu geben. Dieses Mittel wurde sowohl gegen Durchfall als gegen Verstopfung gegeben.[2])

5. Auch mechanischer Mittel bedienten sich die Hebräer, um sich Öffnung zu verschaffen, so, aufser gelindem Reiben des Unterleibes mit der Hand oder mittels Tücher, Einreibungen mit Öl oder Fett, körperlicher Bewegung, Auf- und Niedersitzen während des Stuhlganges und Reizung des Mastdarmes mit einem silbernen Stöpsel, der „Magerarta“.[3])

Ein Klystier scheinen die Juden nicht gekannt zu haben, da der Talmud dasselbe nirgends erwähnt.

6. Eine besondere Purgiermethode bestand in der Anwendung des Trometaneies (Bezet Taurmita), weichgesottenes Ei, und eines gewissen abführenden Kräuterstengels (Kalchs), mit dem gleichzeitigen Zwecke, eine innerliche Krankheit zu erkennen und deren Heilung zu bewirken. Samuel sagt: „Ein Diener, der ein Trometanei zu bereiten versteht, ist tausend Denare (viel Geld) wert.“ Ein Ei wird tausend (viele) Male mit warmem und ebenso oft mit kaltem Wasser behandelt, bis es so klein wird, dafs es auf einmal verschluckt werden kann. So eine Krankheit stattfindet, erkennt sie der Arzt an dem abgehenden Ei und weifs dann leicht die geeigneten Mittel anzuwenden (Wunderbar I. 4. S. 20). Als die günstigste Zeit zum Gebrauche jeglicher Tränke und Mittel gibt der Talmud[4]) den Frühling an: „Kulchu schekeimo medabecho ed ezrota mali wakilo“. (Alle Trinkkurarten eignen sich am besten in der Zeit vom Passah bis zum Wochenfeste.)

Als eigentliche Arzeneimittel erwähnt der Talmud:

Sisin, eine Umbellifere, deren Same in mehreren Krankheiten angewandt wurde. Nach Dioskorides und Plinius diente er besonders bei Magen- und Milzkrankheiten und zur Beförderung der Katamenien. Der Talmud empfiehlt den Aufgufs des frischen Sisin gegen Diarrhöe,

---

[1]) Tr. Sabb. 110 a.

[2]) Aus diesem Umstande, vielleicht dem einzigen im Talmud vorkommenden Falle, auf die Bekanntschaft und den Gebrauch der Homöopathie zu schliefsen, wie Wunderbar es thut, scheint mir sehr gewagt.

[3]) Tr. Sabb. 147 a.

[4]) Tr. Sabb. 110.

des getrockneten gegen Verstopfung. Die botanische Bestimmung von Sisin ist sehr schwer. Plinius scheint dasselbe dem Smyrnion (Smyrnion olus atrum, Pferdesilge) identisch zu halten, denn am Ende des Kapitels über Smyrnion sagt er: „Sinon concoctiones facit sapore simillima piperi, eadem in dolore stomachi efficax".[1]) Hippokrates nennt es Sison. Dioskorides[2]) schreibt Sicon, ebenso Galen. Sprengel[3]) hält es für Sison Ammi, das semen Ammios veterum Linné's.

Balsammünze (Nenia), Mentha gentilis, diente den Talmudisten als stärkendes Mittel in Herz- und Magenkrankheiten.

„Tarden" wird von einigen für Beta vulgaris, von anderen für Blitum virgatum gehalten; stark abgekocht soll es den Augen, Eingeweiden und dem Herzen wohlthun.

Safran (Krokum) wurde seiner zerteilenden und beruhigenden Wirkung wegen zu Salben und Pflastern gebraucht, ebenso bei Gelbsucht und krankhaften Blutflüssen der Frauen angewandt.

Wacholder (Gunber), Juniperus comm., war eins der wenigen Mittel gegen den Aussatz.

Ginster (Retem), Genista scopar., soll nach einigen auch Wacholder bedeuten.

Sesam (Sumschemin), Sesam. orientale, lieferte der Medizin nicht nur das vorzügliche, nicht ranzig werdende Öl, sondern die Samen selbst standen in häufigem Gebrauch.

Mohn (Porgin), Papaver somnifer., lieferte gleichfalls ein in vielen Krankheiten, besonders bei Geschwüren, benutztes Öl. Die hypnotische Wirkung des Mohns scheint man nicht gekannt zu haben.

Myrte (Hadas), Myrtus comm., L., war ein blutstillendes Mittel. Aloe (Aloeh), Aloe perforata, L., Mittel gegen Hämorrhoiden. Kalmus (Konah), Acorus calamus, L., gegen Unterleibskrankheiten. Zimmet (Kinamon), Laurus cinnamom., L. Costus (Kanacht), Costus dulcis [Canella alba]. Ladanum (Lom), ein auf den Blättern der Cistenrose, Cistus ledarifera, L., sich findendes wohlriechendes Gummiharz (früher offizinell als Gummi ladanum). Akazie (Akakiah), Robinia. Fichte (Scharbino), Pinus abies. Weide, Salix. Lavendel (Charfa dimo). Epheu (Jikolah). Rose (Wardo chakoro). Kleewurzel (Ikroh

---

1) Plin. hist. nat. XXVII. 13 (109).
2) Dioscor. mat. med. III. 54.
3) Gesch. d. Bot. I. pag. 166.

Deaspasto). Kreuzdorn (Priela, Pardo), jedenfalls der in Ägypten wachsende Cordia Myxa, L., dessen Beeren, Sebestenae vel Myxa, gegen Husten und Halsbeschwerden angewendet wurden (Brustbeeren). Hysop (Effosion) galt als wirksames Wurmmittel und wurde auch sonst in der Medizin vielfach angewandt. Farrenkraut (Pusnak), gegen Bleichsucht. Majoran (Sompsuchum), gegen Würmer (wird in der Gamara für Hysop gehalten.[1]) Hirtenblüte (Afuf roëh), Fistula pastoris. Lorbeer (Kelil) dient als Gegengift gegen Schlangenbifs. „Gargir" wird für Eruca muralis gehalten und soll nach dem Talmud die Augen erleuchten und den Samen vermehren. Jasmin (Jasmin, Samlok). Quitten (Chakuschin), Narcisse (Narkun), Färberrinde (Poah, Kaneh) und eine Wurzel „Richpach" werden gegen Würmer empfohlen, wenn man sie siedet und das Wasser davon trinkt.[2]) Klettenwurzel (Kekel), Stinkasand (Chiltith).[3]) Krausemünze (Dandana), Bertramwurzel (Chomte), Fenchel (Schot), Endivie (Intabin), Galbanum (Chelbena), Weihrauch (L'waunoh), Thus, Olibanum von Roswellia thurifera oder Juniperus Lycia, er soll nach dem Talmud eine betäubende Wirkung gehabt haben. Terebinthe (Alaun, Aloh), Pistacia Terebinthus, L., liefert den echten Terpentin. Styrax (Libnoh oder Nehaus), Narde (Nerd), Nardostachys oder Valeriana Jatamansi, ein Gewächs Indiens, lieferte ein feines Räucherwerk und diente als Heilmittel und als Aromaticum in Salben. Alexandrinisches Gummi (Kumi Alexandri) wird vom Talmud in der Gelbsucht empfohlen. Ammoniak (Nischdur) wird von einigen für Salmiak (Nuosadur des Sanskrit) gehalten; wahrscheinlich ist übrigens, dafs es das Gummiharz ist, denn im Talmud (Tr. Gittin 69b bei Wund., p. 108) wird bemerkt, dafs es sich beim Kochen mit anderen leicht löslichen Substanzen nur schwer auflöse; es wurde gegen Katarrh angewandt. Theriak (Traiko), ein aus verschiedenen Ingredienzien bestehendes Medikament, diente in vielen Krankheiten, besonders aber gegen Schlangenbifs. Hier haben wir es wohl nicht mit dem bekannten Universalmittel Electuar. Theriaca zu thun, sondern es ist eine Mischung, die von demjenigen, der sie anwandte, Theriacus, so benannt wurde. Dioscorides[4]) sagt darüber: Et quidem, qui de bestiis venenum ejaculantibus

---

[1]) Vgl. Talmud Mischnah II, Schabbath 14, M. 3.

[2]) Talmud Mischnah I, Schfüth 7, M. 2.

[3]) Talmud Mischnah II, Schabbath 20, M. 3.

[4]) Dioscor. de bestis venenum ejaculantibus lib. I.

disserit, Theriacus appellatur, qui vero de letalibus medicamentis, alexipharmacus.

Salki oder Sekuin, ein Dekokt aus Majoran, Erdbeerspinat und Wein. Izra Dachroso, Lauch- oder Kressenessenz. Jenumelin, ein Getränk aus Wein, Honig und langem Pfeffer. Alontith, eine Mischung von Wein, Öl und Wasser. Kobatjot, eine aus verschiedenen Kräutern mit Wein bereitete Essenz. Spargelwein (Aspargus), aus Spargel, Gewürz und Wein bereitet, diente besonders bei Krankheiten des Herzens und der Eingeweide. Brechmixtur (Aphiktepison). Schminke (Srak, Skar), ein zusammengesetztes Pulver, welches sowohl als Kosmeticum, um dem Auge ein schönes Ansehen zu geben, wie auch als Arzeneimittel diente. Plinius führt als Bestandteile Terra Samia, Chia und Cretica nebst Bleiweifs an.[1] Es wurde entweder trocken oder mit irgend einer Flüssigkeit, häufig mit Öl, angefeuchtet, mittels eines aus Metall, Holz oder Elfenbein verfertigten Instrumentes, Stäbchens (Makchol), ins Auge gebracht. Das Instrument hatte die Form einer kurzen, platten Sonde, deren eines Ende abgeplattet war, während das andere einen Ohrlöffel bildete. Der Behälter, worin die Schminke aufbewahrt wurde, hiefs Bishakachul, die Gebrauchsschale Schephospheret.[2]

Der Talmud führt drei verschiedene Arten Schminke an: Puch, ein Heilmittel wider entzündete und thränende Augen; Kilor, ein in ovaler Form gefertigter Teig, der zum Gebrauch entweder angefeuchtet oder aufgelöst wurde, und Kechol, eine Masse, die namentlich bei Augenentzündungen im Gebrauch war. Hierüber heifst es: Die Augenschminke ist bis zum 40. Lebensjahre ein heilsames Medikament, von dieser Zeit an hat sie nur die Kraft, der Krankheit Einhalt zu thun, nicht aber, dieselbe völlig zu heilen (Tr. Sabb. 150).

Als Universalmittel, welche in allen Krankheiten Heilung herbeiführen, empfiehlt der Talmud: Kohl, Erdbeerspinat, Poleiwasser, Honig, den Fruchtsaft, das Zwergfell (nach einigen das Netz, nach anderen den kleinen Leberlappen).

Zu den eigentlichen Heilmitteln müssen auch die Mineralbäder und Heilquellen gerechnet werden. Palästina wird in der Bibel als „ein schönes Land voll Wasserbäche, Quellen und Seen"[3] geschildert,

---

[1] Plin. hist. nat. XXXV. 16 (53).
[2] Vgl. Talmud Mischnah VI, Telim 13, M. 2.
[3] V. Mos. 8, 7.

einzelne Wasser werden aber noch als besonders heilkräftig angeführt, der Abana und Parphara, die Flüsse in Damaskus,[1] besonders der Jordan. So verordnete der Prophet Elisäus dem Noaman, welcher am Aussatze litt, ein siebenmaliges Bad im Jordan.[2] Eine ausdrückliche Anwendung der mineralischen Heilquellen findet sich allerdings in der Bibel nicht, aber an verschiedenen Stellen wird das häufige Vorkommen von mineralischen Bestandteilen in Palästina, als Salz,[3] Asphalt,[4] Schwefel,[5] erwähnt und es ist mit Sicherheit anzunehmen, dafs manche Quellen und Gewässer mit diesen Substanzen mehr oder weniger geschwängert waren und dafs die Hebräer die Heilkraft derselben gegen Hautkrankheiten schon in früher Zeit gekannt und zu schätzen gewufst haben, wie dies beim Jordan der Fall war. Derselbe setzt nämlich einen schwarzen, mit harzigen Teilen vermischten Bodensatz ab, der wahrscheinlich durch Verbindungen entsteht, welche der Flufs durch unterirdische Gänge mit dem toten Meere hat, das wegen seines Gehaltes an Erdpech von den Griechen ἀσφαλτίτης λίμνη, Asphaltsee, genannt wurde. Nach Hermbstaedt (Chemische Zergliederung des Wassers aus dem toten Meere, Nürnberg 1822) enthält das Wasser des Jordan auch Schwefelwasserstoff.

Berühmt waren schon im Altertum die Schwefelbäder von Tiberias (Chamai Tiberyoh) in Palästina. Dr. Frankel, welcher das Wasser von Tiberias untersucht hat („Nach Jerusalem“, II. S. 354), sagt hierüber, dafs das Wasser eine Temperatur von 49° R. habe, scharf salzig und bitter schmecke und einen schwefligen Geruch besitze; eigentümlich sei die Erscheinung, dafs jede der vier Quellen beim Abflufs einen verschieden gefärbten Bodensatz zurücklasse, einen rötlichen, gelben, weifsen und grünen. Wenn man dazu die Äufserung Pococke's (bei Wunderbar II. 4. S. 21) nimmt, dafs er durch die Analyse des Wassers als Hauptbestandteile „eine ansehnliche Menge dicken festen Vitriols, etwas Alaun und mineralisches Salz“ gefunden habe, so dürften die genannten Farbenerscheinungen leicht ihre Erklärung finden. Josephus (de bello Judais I. 33. 8) thut der warmen Bäder in der Nähe des Jordan bei Kallirohe Erwähnung, welche Herodes in seiner Krankheit gebraucht habe.

---

[1] II. Kön. 5, 12.

[2] l. c. 5, 10.

[3] V. Mos. 29, 23. Psalm 59 (60), 2.

[4] I. Mos. 11, 5; 14, 10.

[5] l. c. 19, 24.

Ebenso sagt Plinius,[1]) dafs in der Nähe des Asphaltsees eine warme Heilquelle sei, deren Namen den Ruhm des Wassers anzeige.

Weiter werden in der Bibel genannt der See Bethesda oder Bethsaida (Beth Chesda) [Haus der Gnade, Hilfe], ein Schwemmteich der Schafe bei Jerusalem, welcher fünf bedeckte Hallen hatte, die den Kranken zur Aufnahme dienten, „in welchen viele Lahme, Kranke, Blinde und Schwindsüchtige lagen, die da warteten, wenn sich das Wasser bewegte"[2]) und die Quelle Siloh.[3]) Sie hatte nach der Beschreibung des Josephus wohlschmeckendes und reichliches Wasser, das aber nicht stetig und ununterbrochen, sondern nur zu gewissen Zeiten und Stunden fliefst. Nach der an Ort und Stelle vorgenommenen Analyse von Robert und Smith hat es einen eigentümlichen, nicht unangenehmen, etwas süfslichen und salzigen Geschmack (Wunderbar l. c.). Auch jetzt soll dieses Wasser noch viel, namentlich von den Pilgern, gegen Augenleiden gebraucht werden.

In der talmudischen Periode begnügte man sich nicht allein mit den natürlichen Thermalquellen, sondern es wurden auch warme Bäder künstlich eingerichtet, und zwar entweder in einem Bassin oder in einer Wanne (Ambate); ebenso hatten sie Schwitzbäder (Marchezoans), die den unserigen ähnlich verabreicht wurden; unmittelbar nach dem Schwitzbade tauchte man sich in kaltes Wasser oder der Körper wurde damit übergossen. Ebenso salbte man sich nach jedem Bade und trank ein aus Wein, Öl und Wasser zubereitetes Getränk (Alontith). „Wer ein warmes Bad nimmt und nicht zugleich etwas von dem warmen Wasser trinkt, gleicht einem Heizungsapparate, der nur von aufsen, nicht aber auch innerlich heifs gemacht ist. Wer ein warmes Bad genommen und sich nicht unmittelbar darauf mit kaltem Wasser übergossen hat, gleicht einem Eisen, welches im Feuer erglüht, nicht aber hernach im Wasser erhärtet ist."[4]) (Schlufs folgt.)

[1]) Plin. hist. nat. V, 15.

[2]) Joh. 5, 2 ff.

[3]) II. Chron. 32, 30.

[4]) Talmud Tr. Sabb. 41 a.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Über den Unterschied zwischen Heidelbeer- und Weinfarbstoff und über spektroskopische Weinprüfungen verbreitet sich H. W. Vogel und kommt im Gegensatze zu Andree (Archiv 13, p. 90) nach seinen Versuchen zu folgenden Resultaten: 1. Frischer Heidelbeerfarbstoff und Weinfarbstoff sind zwar ähnlich, aber nicht identisch. 2. Beide unterscheiden sich bestimmt durch spektroskopische Reaktionen a) bei vorsichtiger Neutralisation mit Ammoniak, wodurch bei gewisser Verdünnung bei Wein ein Streif mit Maximum auf d, bei Heidelbeer ein solcher mit Maximum auf D erzeugt wird; b) durch Versetzen mit einem Minimum Alaun mit Neutralisation mit Ammoniak, wobei Heidelbeerfarbstoff einen dauernden Absorptionsstreif auf D, unter Lackbildung, gibt, während Weinfarbstoff unter diesen Bedingungen nur dieselbe Reaktion liefert, als mit Ammoniak allein. Bei nicht zu alten vergorenen Lösungen gedachter Farbstoffe sind diese Unterschiede noch merkbar. Weinfarbstoff zeigt dann neutralisiert einen Streif zwischen C und d, Heidelbeere einen mit Maximum auf D. 3. Das Alter und die Gärung ändern beide Farbstoffe in merklicher Weise, den Weinfarbstoff aber noch auffallender als den Heidelbeerfarbstoff. Beide unter 2. erwähnten spektroskopischen Reaktionen werden alsdann schwächer und treten schliefslich gar nicht mehr auf. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 1746.)*

Zur Bildung des Erdöls bringt C. Engler eine interessante Arbeit. H. Höfer war in seiner Arbeit über das „Erdöl und seine Verwandten" bereits aus geologischen Gründen zu dem Schlufs gelangt, dafs das Erdöl animalischen Ursprungs sei und dafs zu seiner Bildung die Tierreiche früherer geologischer Epochen, insbesondere also Fische, Saurier, Korallentiere, Tintenfische, Muscheln und andere Weichtiere beigetragen haben. Nach Höfer's Ansicht kann aus geologischen Gründen, wie dies G. Krämer schon aus chemischen Gesichtspunkten gefolgert hatte, das Erdöl nur unter höherem Druck bei nicht allzu hoher Temperatur entstanden sein. Diese Ansicht unterstützt Engler durch sehr wesentliche Versuche.

In einem Apparat für Destillationen unter Druck wurden 492 kg braun-blanker Fischthran vom spez. Gewicht 0,930 der Destillation unterworfen, wobei der Druck ca. 10 Atmosphären betrug und im Laufe der Operation auf etwa 4 Atmosphären sank, während die Temperatur, 320°, gegen Ende auf etwas über 400° stieg. Neben brennbaren Gasen ging ein Destillat über, welches sich in eine etwa 20 kg betragende wässerige und eine oben ölige Schicht von 299 kg schied. Durch Ausschütteln der letzteren mit Schwefelsäure verschwanden 37 Vol.-Proz., was einen ungefähren Anhaltspunkt für die Mengenverhältnisse der in dieser Ölfraktion enthaltenen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe gibt. Letztere sind noch nicht untersucht, aus ersteren sind bereits isoliert normales Pentan, Hexan, Heptan, Octan und Nonan. Ferner ist zweifellos, dafs auch Kohlenwasserstoffe der sekundären Reihe vorhanden sind und dafs dasjenige Material vorliegt, welches von Schorlemer als das „unentwirrbare Gemisch" der Kohlenwasserstoffe des Erdöls bezeichnet wird.

Verfasser konnte auf geeignete Weise aber auch reines Trioleïn und Tristearin nahezu vollständig in flüchtige Kohlenwasserstoffdestillate und

Gase umwandeln. Da die Voraussetzung der Entstehung des Erdöls auf anorganischem Wege, wie sie Berthelot, Bryasson und Mendeljeff annehmen, auf sehr gewichtige Bedenken stöſst, wie Höfer in seiner oben erwähnten Arbeit auseinandersetzt, so bleibt nur die Annahme, daſs abgestorbene Pflanzen und Tiere das Rohmaterial zur Bildung des Erdöls waren. Erfolgte die Bildung aus Pflanzenresten, so müſste trockene Destillation, wenn auch bei verhältnismäſsig niederer Temperatur, stattgefunden haben, dann müſsten aber auch in der Nähe oder doch — sekundäre Lagerstätte vorausgesetzt — in irgend einer erkennbaren Beziehung zu der Petroleumfundstätte kohlige Pflanzenrückstände zu konstatieren sein, was jedoch bei allen bis jetzt gut untersuchten Erdölfeldern nicht der Fall war. Umgekehrt wäre zu erwarten, daſs in den Kohlenflötzen oder in der Nähe derselben häufiger flüssige Kohlenwasserstoffe oder andere Bitumina vorkämen, was gleichfalls nicht zutrifft. Festgestellt aber ist, daſs überall da, wo das Erdöl auf primärer Lagerstätte sich vorfindet, Pflanzenreste fast gar nicht, dagegen Tierreste, oder doch unzweideutige Spuren derselben, sich regelmäſsig zeigen. Dafür, daſs, animalischen Ursprung vorausgesetzt, das Erdöl mariner Fauna entstammt, sprechen die gefundenen Tierreste selbst, sowie eine groſse Reihe anderer Umstände, z. B. auch das mit dem Erdöl meist gleichzeitig dem Erdboden entströmende kochsalzhaltige Wasser.

Schlieſslich kann Engler der Auffassung, das Erdöl sei aus Pflanzenresten entstanden, auch aus dem Grunde nicht beipflichten, weil in dem marinen Leben die Pflanzen nur eine ganz untergeordnete Rolle spielen, da schon bei Tiefen von 30 bis 40 m ihre Existenzbedingungen schwinden, so daſs sich nur in der Nähe von Küsten gröſsere Anhäufungen von Pflanzenresten bilden können. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 1816.)*

Über das Verhalten einiger Säuren gegen Chromsäure und Permanganat berichtet Th. Salzer. Den Angaben der Lehrbücher zufolge wird sowohl Citronensäure wie Weinsäure durch Chromsäure leicht oxydiert; bei gewöhnlicher Temperatur verhalten sich jedoch beide Säuren in dieser Hinsicht so verschieden, daſs man darauf den Nachweis kleiner Mengen Weinsäure neben Citronensäure gründen kann.

Färbt man eine Citronensäurelösung durch Zusatz von einem Tropfen Kaliumchromatlösung schwach weingelb, so bleibt die Farbe selbst nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur Tage lang unverändert. Eine Weinsäurelösung wird unter gleichen Verhältnissen, je nachdem sie mehr oder weniger konzentriert ist, rascher oder langsamer entfärbt, d. h. die gelbe Färbung der Chromsäurelösung geht in die weniger sichtbare violette Färbung der Chromoxydsalzlösung über.

Dehnt man die Beobachtungszeit auf einige Stunden aus, so kann man durch diesen Versuch noch die An- oder Abwesenheit von 0,5 Proz. Weinsäure in Citronensäure zweifellos nachweisen.

Salzer fand ferner, daſs Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Benzoësäure ohne Wirkung auf Chromsäure blieben, daſs Tannin und Pyrogallussäure augenblicklich dunkle Färbung hervorriefen und daſs endlich Phenol- und Salicylsäure eine orangerote, nicht verschwindende Färbung verursachten.

Auch gegenüber alkalischer Permanganatlösung verhält sich die Weinsäure ganz verschieden von der Citronensäure, indem sie weit schneller entfärbt, als letztere. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 1910.)*

Über das Quecksilberoxydul. Aus neueren Untersuchungen von Wilh. Bruns und O. v. d. Pfordten geht hervor, daſs das Quecksilberoxydul überhaupt nicht frei von Quecksilber und Oxyd erhalten werden kann. Hg_2O in völlig reinem Zustande, also frei von Metall und Oxyd,

müfste 1. mit Salzsäure kein lösliches Chlorid geben (HgO), 2. mit Gold keine Amalgamierung (Hg), 3. sich in Essigsäure ohne Rückstand auflösen.

Die Probe mit met. Gold ist unzweifelhaft die empfindlichste; schon im feuchten, frisch gefällten Präparate konnte auf diese Weise metallisches Quecksilber nachgewiesen werden, selbst wenn der Fällungsprozefs unter Lichtabschlufs vorgenommen wurde.

Die Verfasser machten ferner die Beobachtung, dafs das trockene Quecksilberoxydul an der Luft an Gewicht zunimmt, indem es sich zu Oxyd oxydiert. Das Quecksilberoxydul zersetzt sich also nicht nur nach der Gleichung: $Hg_2O = Hg + HgO$ in entsprechende Mengen Oxyd und Metall, sondern es oxydiert sich auch unter Sauerstoffaufnahme nach der Gleichung: $Hg_2O + O = 2HgO$. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 2010.)*

Über die Molekulargröfse des Schwefels. Die pyro-chemische Untersuchung von H. Biltz führte zu dem Resultate, dafs nur die auf die Formel S_2 weisenden Dichtezahlen sich bei verschiedener Temperatur und bei Anwendung der verschiedenen Bestimmungsmethoden innerhalb sehr bedeutender Grenzen konstant erweisen und allein bei der Beurteilung der Frage nach der Molekulargröfse des Schwefels Beachtung finden können. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 2013.)*

Eine Anzahl **höherer Homologe der synthetischen Pyridine und Piperidine** hat Alph. Jaeckle dargestellt. In physiologischer Hinsicht sind diese Basen im physiologischen Institut von Prof. Gaule in Zürich untersucht worden und ergaben, dafs die Zunahme des Molekulargewichts bei analoger Konstitution folgende unerwartet intensive Wirkungsänderungen zur Folge hat:

1. Zunahme der Giftigkeit im allgemeinen; dieselbe äufsert sich zuerst in einer rapiden, anfangs bis 50 Proz. betragenden Abnahme der letalen Minimaldosis (von 0,02 g für Lupetidin sinkt sie auf 0,01 für Methyllupetidin, auf 0,005 für Äthyllupetidin und schliefslich auf 0,002 für Propyllupetidin).

2. Die bei all diesen Basen auftretenden Lähmungserscheinungen werden vom Molekulargewicht eigentümlich beeinflufst: mit steigender Molekulargröfse nehmen die anfangs überwiegenden peripheren Lähmungserscheinungen allmählich ab, die centralen zu.

3. Die Piperidine bewirken eine Degeneration der roten Blutkörperchen in der Leber. Auch hier äufsert das Molekulargewicht seinen Einflufs, indem die Wirkung mit dem Molekulargewicht abnimmt. *(Liebig's Ann. d. Chemie 246, p. 32.)*

Zur Kenntnis der unterschwefelsauren Salze. K. Klüfs veröffentlicht eine ausführliche Arbeit über die unterschwefelsauren Salze, aus der nachstehend einige Angaben mitgeteilt werden sollen. Die Unterschwefelsäure wurde bisher immer als eine dihydrische Säure $H_2S_2O_6$ aufgeführt, obgleich schon Berzelius ursprünglich der Ansicht war, diese Formel sei zu halbieren. Zu derselben Ansicht gelangte Kolbe aus seinen vergeblichen Versuchen, saure sowie Doppelsalze oder eine Äthersäure derselben darzustellen. Es ist nun zwar noch kein strikter Beweis für die Formel HSO_3 erbracht, jedoch ebensowenig für $H_2S_2O_6$. Klüfs behält in seiner Abhandlung letztere Formel bei, da sie zur Zeit in allen Lehrbüchern üblich ist.

Unterschwefelsaures Thorium wurde erhalten, indem ein Überschufs von frisch gefälltem, gut ausgewaschenen Thorerdehydrat mit wässeriger Unterschwefelsäure mehrere Wochen lang digeriert wurde. Das Salz Th. $(S_2O_6)_2 + 4$ aq. ist äufserst unbeständig.

Unterschwefelsaures Chromoxyd. Zersetzt man violettes schwefelsaures Chromoxyd durch die berechnete Menge unterschwefelsauren Bariums, so entsteht eine blauviolette Lösung, aus der sich nach vorsichtigem Eindampfen bei gelinder Temperatur und durch darauf folgendes freiwilliges Verdunsten das Salz $Cr_2(S_2O_6)_3$ + aq. in kleinen violetten Oktaëdern abscheidet. Die Krystalle sind in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Unterschwefelsaures Ammonium $(NH_4)_2S_2O_6 + \frac{1}{2}$ aq. scheidet sich aus der durch Doppelzersetzung von unterschwefelsaurem Barium und Ammoniumsulfat erhaltenen Lösung nach starkem Eindampfen bei gelinder Temperatur als eine aus kleinen, glänzenden, verfilzten Nadeln bestehende Masse ab. *(Liebig's Ann. d. Chemie 246, p. 179.)*

Aus den weiteren interessanten Untersuchungen O. Wallach's „**Zur Kenntnis der Terpene**" geht hervor, dafs die Fichtennadelöle allerdings, wie er bereits früher vermutete, Limonen enthalten, aber nicht die gewöhnliche rechts drehende Modifikation, welche u. a. im Pomeranzenschalenöl, im Kümmelöl u. s. w. enthalten ist, sondern eine physikalisch-isomere, den polarisierten Lichtstrahl nach links abwendende, welche demnach als Linkslimonen zu bezeichnen ist. Die qualitative Zusammensetzung der Öle aus den Nadeln von verschiedenen Pinusarten stimmt ziemlich überein, während der Prozentgehalt an den einzelnen Bestandteilen bei den verschiedenen Produkten wechseln mag. Einen Hauptbestandteil bildet das um 160° siedende Linkspinen. Daneben aber findet sich, vielfach in Begleitung von etwas Dipenten, eine reichliche Menge von Linkslimonen vor, und zwar in der zwischen 170 und 180° siedenden Fraktion.

Verfasser fand ferner, dafs beim Vermischen gleicher Mengen von Rechts- und Linkslimonen Dipenten entsteht. Die beiden Limonene verhalten sich also zum Dipenten, wie die Links- und Rechtsweinsäure zur Traubensäure. *(Liebig's Ann. d. Chemie 246, p. 221.)*

Untersuchungen über Schwefelverbindungen veröffentlicht Heinr. Rebs. Wasserstoffsupersulfid. Zur Darstellung desselben ging Rebs von Polysulfiden des Kaliums, Natriums und Bariums aus und fand, dafs die Di-, Tri-, Tetra- und Pentasulfide dieser Metalle, wenn ihre wässerigen Lösungen in überschüssige Salzsäure gegossen werden, stets ein und dasselbe Wasserstoffsupersulfid, nämlich H_2S_5, liefern. Dieses Wasserstoffpentasulfid stellt ein hellgelbes, durchsichtiges, leicht flüssiges Öl von eigentümlichem Geruch dar und von 1,71 spez. Gewicht. Möglichst trocken in einer verschlossenen Röhre aufbewahrt, zersetzt es sich nur langsam, dagegen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur rasch unter Schwefelwasserstoffentwickelung und Abscheidung von Schwefel. Die Bildung des Pentasulfids aus den verschiedenen Metallpolysulfiden erfolgt derart, dafs beim Metallpentasulfid einfache Auswechselung des Metalls gegen eine äquivalente Menge Wasserstoff stattfindet, während bei Anwendung der niedrigeren Metallpolysulfide eine Zerlegung des erst entstandenen entsprechenden Wasserstoffpolysulfids in Wasserstoffpentasulfid und Wasserstoffmonosulfid (Schwefelwasserstoff) erfolgt:

$$4\,H_2S_4 = 3\,H_2S_5 + 1\,H_2S;$$
$$4\,H_2S_3 = 2\,H_2S_5 + 2\,H_2S;$$
$$4\,H_2S_2 = 1\,H_2S_5 + 3\,H_2S.$$

(Liebig's Ann. d. Chemie 246, p. 356.)

Über das Cubebin berichtet C. Pomeranz weiter (s. „Archiv" 25, p. 929), dafs dasselbe ein Alkohol ist. Durch Behandeln des Cubebins mit

Benzoylchlorid am Rückflufskühler erhielt er den Benzoësäureester des Cubebins $C_7H_5 . C_{10}H_9O_2 . O_2$. Derselbe bildet feine, weifse, seidenglänzende Krystalle.

Bei einem Versuche, das Cubebin nach der Liebermann'schen Methode zu acetylieren, gelangte Verfasser zum Cubebinäther:

$$\underset{\text{Cubebin.}}{2\,C_{10}H_{10}O_3} - H_2O = C_{20}H_{18}O_5 \text{ oder } \underset{\text{Cubebinäther.}}{\begin{matrix} C_{10}H_9O_2 \\ C_{10}H_9O_2 \end{matrix}\!\!>\!O.}$$

Derselbe schmilzt bei 78°. *(Monatsh. f. Chemie 9, p. 323.)*

Amide der Kohlensäure. Als Amide der Kohlensäure bezeichnet man im allgemeinen die Körper, deren Bildung man als eine Vereinigung von Kohlensäure und Ammoniak unter Wasseraustritt auffassen kann, und die thatsächlich durch Wasseraufnahme in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt werden können. Unter den Produkten der Einwirkung von Kohlendioxyd (event. Kohlenstoffoxychlorid oder Kohlensäureestern) auf Ammoniak (event. Natriumamid) waren bereits nachgewiesen: Carbaminsäure CH_3NO_2, Harnstoff CH_4N_2O, Cyanamid CH_2N_2, Guanidin CH_5N_3, Cyanursäure $C_3H_3N_3O_3$ und Melanurensäure $C_3H_4N_4O_2$. F. Emich beschäftigte sich neuerdings eingehender mit diesem Gebiete und stellte eine ganze Anzahl von Körpern fest, welche hierher gehören. Das Resultat seiner Arbeit läfst sich dahin zusammenfassen: Die direkt oder indirekt aus Kohlensäure und Ammoniak unter Wasseraustritt entstehenden Körper: Cyansäure, Cyamelid, Harnstoff, Cyanamid, Guanidin, Carbaminsäure, Cyanamidokohlensäure, Biuret, Amidodicyansäure, Dicyandiamid, Bignanid, Cyanursäure, Cyanilsäure, Carbonildiharnstoff, Melanurensäure, Ammelin, Melamin, Biuretdicyanamid, Carbonyldibiuret, Mellon, Melam, Cyamelursäure, Ammelid, Melem, Mellonwasserstoff, nehmen bei hoher Temperatur leicht Wasser auf und zerfallen in Kohlendioxyd und Ammoniak. *(Monatsh. f. Chemie 9, p. 378.)*

Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins liefert Friedr. Reinitzer. Bisher wurde dem Cholesterin meist die Formel $C_{26}H_{44}O$ gegeben, nach Reinitzer's Untersuchung hat dasselbe jedoch ganz bestimmt die Zusammensetzung $C_{27}H_{46}O$. Verfasser macht jedoch darauf aufmerksam, dafs vermutlich mehrere homologe Cholesterine vorkommen, wie auch E. Schulze im Wollfett neben dem gewöhnlichen Cholesterin ein Isocholesterin fand, welches wahrscheinlich kein isomeres, sondern ein homologes ist. Jedenfalls wird man bei Arbeiten mit Cholesterin seiner Abstammung und Einheitlichkeit volle Aufmerksamkeit zuwenden müssen; das von Reinitzer studierte war aus Gallensteinen gewonnen.

Beim Behandeln von Cholesterin mit Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler erhielt Reinitzer das Cholesterylacetat $C_{27}H_{45} . C_2H_3O_2$. Beim Schmelzen desselben auf einem Objektträger unter Bedeckung mit einem Deckgläschen bemerkt man eine eigentümliche Farbenerscheinung. Man sieht dann bei der Betrachtung im zurückgeworfenen Lichte an einer Stelle eine lebhaft smaragdgrüne Farbe auftreten, die sich rasch über die ganze Masse ausbreitet, dann blaugrün, stellenweise auch tiefblau wird, hierauf in gelbgrün, gelb, orangerot und endlich in Hochrot übergeht. Von den kältesten Stellen aus erstarrt dann die Masse in Sphärkrystallen, welche, ziemlich rasch vordringend, die Farbenerscheinung verdrängen.

Aufserdem stellte Verfasser noch verschiedene andere Abkömmlinge des Cholesterins dar, welche alle die Formel $C_{27}H_{46}O$ bestätigten. *(Monatsh. f. Chemie 9, p. 421.)*

C. J.

Vom Auslande.

Der Phosphorgehalt der Pflanzen zu verschiedenen Zeiten des Jahres und der Entwickelung bietet nach Berthelot und André erhebliche Verschiedenheiten. So zeigte sich bei Amarantus caudatus eine steigende Zunahme des Phosphorgehaltes bis zum Beginn der Blütezeit, mit welcher jede weitere Aufnahme von Phosphor aus dem Boden aufhörte, so dafs, da sowohl das Gesamtgewicht der Pflanze als auch ihr Gehalt an sonstigen Mineralstoffen durch das fortschreitende Wachstum noch erheblich zunahm, der relative Phosphorgehalt von jetzt ab geringer wurde. Gleichzeitig findet eine verhältnismäfsige Anhäufung des Phosphors in den Blütenständen statt. Bei den betreffenden Analysen wurde aller Phosphor als Phosphorsäure berechnet, doch steht fest, dafs wenigstens ein Teil desselben in komplizierteren Verbindungen steckt, welche aus jener Säure hervorgehen und sie wieder zu regenerieren vermögen. Die Verfasser ziehen aus ihren Arbeiten den Schlufs, dafs eine Düngung mit phosphorhaltigem Material von der Blüteentwickelung an mindestens für das laufende Jahr wertlos ist und erst späteren Ernten zu gute kommt, während Kalidungstoffe auch während der Blütezeit und Fruchtentwickelung noch vollkommen am Platze sind. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 616.)*

Die Naphtole als Antiseptica sind von Maximovitch einer vergleichenden Untersuchung unterzogen worden, um die Menge der α- und β-Verbindung festzustellen, welche einer bestimmten Art von Nährsubstanz zugesetzt werden mufs, um die Entwickelung der einzelnen Mikrobenkulturen auf eine gewisse Zeit zu hemmen oder dauernd die Entwickelungsfähigkeit der Mikroben zu vernichten. Dieser letztere Fall tritt für eine ganze Reihe der verbreitetsten und gefürchtetsten pathogenen Mikroben ein, wenn sie 3—4 Tage in Nährfleischbrühe verweilt haben, welche im Liter 0,1 g α-Naphtol oder 0,4 g β-Naphtol enthält. Der gleiche Erfolg wird schon in 15 Minuten erreicht, wenn man die Menge des Naphtols etwa verfünffacht. Einzelne Mikroben zeigen sich besonders hartnäckig. So bedarf es 24stündigen Verweilens des grünen chromogenen Bazillus auf der Oberfläche von Nährgelatine mit 0,25 Proz. α-Naphtol- oder 0,35 Proz. β-Naphtolgehalt, um jede spätere Weiterentwickelung unmöglich zu machen. Sehr bemerkenswert ist übrigens die Beobachtung, dafs Mikroben, welche durch geeignete Behandlung mit Naphtol oder Sublimat ihre Entwickelungsfähigkeit insofern eingebüfst haben, dafs sie, in reine Nährgelatine gebracht, völlig tot erscheinen, doch bei der Impfung auf Tiere in vielen Fällen zu neuer Vitalität zurückkehren. Der Nachweis, dafs durch irgend ein Mittel oder Verfahren pathogene Organismen vollkommen unschädlich gemacht seien, kann also beweisend nur durch Überimpfung auf Tiere erbracht werden. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVIII, p. 12.)*

Die Sozojodoltherapie, welche nach dem Vorgange Lassar's bisher eine äufserliche gewesen war, suchte nun Bufalini zunächst versuchsweise auf die innerliche Behandlung der Phthise auszudehnen, obgleich Vorversuche gelehrt hatten, dafs weder irgend eine der Verdauungsflüssigkeiten, noch Galle, Blut, Haut oder Muskelsubstanz aus dem Sozojodol Jod abzuspalten vermögen. Es wurden zehn verschiedenen Kranken 20 Tage lang täglich 0,5 g bis 1,5 g Sozojodol innerlich gegeben. Bei allen ging das Fieber seinen gewöhnlichen Gang, als ob gar keine Medikation stattgefunden hätte, noch liefs sich sonst der geringste Einflufs auf das Allgemeinbefinden oder ein einzelnes Symptom nachweisen. Dabei war es merkwürdig, dafs ungeachtet mäfsiger Erhöhung der Diurese die

Gesamtharnstoffausscheidung des Tages beträchtlich zurückging. Im Harn konnten nur äufserst geringe Spuren von Phenol und Jod nachgewiesen werden, obgleich doch 42 Proz. Jod im Sozojodol enthalten sind. Im übrigen meint Bufalini, dafs zwar unter den bezeichneten Umständen der Versuch einer Ausdehnung der Sozojodoltherapie als mifsglückt und fernerhin zwecklos zu betrachten sei, dafs dagegen von einer Gefahr der Anwendung für die Gesundheit nichts zu besorgen sei, da ja die Ungefährlichkeit auch der Sulfophenolgruppe längst erwiesen und durch Behandlung der Phenolvergiftungen mit Alkalisulfaten praktisch verwertet wurde. *(Ann. di Chim. e di Farmac. 1888, Maggio, p. 308.)*

Äpfelsäure im Wollschweifs der Schafe nachzuweisen und daraus in erheblicher Menge darzustellen, hat Buisine fertig gebracht, indem er die mit Phosphorsäure angesäuerten Waschwässer der Wolle durch Destillation von den flüchtigen Säuren, durch Stehenlassen von den sich alsdann abscheidenden Fettstoffen befreite und die zum Syrup eingedampfte Flüssigkeit mit heifsem Alkohol erschöpfte. Der Destillationsrückstand des letzteren wird mit Äther ausgeschüttelt und dieser hinterläfst dann beim Verdunsten ein Gemenge von Bernsteinsäure, Benzoësäure, Milchsäure und Äpfelsäure, welche man unter Benutzung der sehr verschiedenen Löslichkeit ihrer Baryumsalze leicht von einander zu trennen vermag. Die so gewonnene Äpfelsäure unterscheidet sich in keiner Weise von der gewöhnlichen. Die Ausbeute beträgt etwa 2,5 Proz. von einem Wollwaschwasser, welches 20 Proz. feste Substanz enthält, und etwa ebenso grofs ist die Menge der vorhandenen Bernsteinsäure. Inwieweit letztere ein im tierischen Organismus entstandenes Umbildungsprodukt der Äpfelsäure ist, bleibt dahingestellt. Die Annahme, dafs beide Säuren erst ein Zersetzungsprodukt der in dem Wollschweifs enthaltenen Stoffe seien, scheint ausgeschlossen, da dieser auch in ganz frischem Zustande verarbeitet, bevor also irgend welche Mikroben ihre Thätigkeit entfalten konnten, die nämlichen Mengen dieser Säuren liefert. Es ist dieses das erste Mal, dafs man die sonst als ausschliefsliches Produkt der Pflanzenzelle bekannte Äpfelsäure in einem tierischen Sekret nachgewiesen hat. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 28.)*

Über das Gipsen des Weins hat eine offizielle wissenschaftliche Kommission in Paris durch ihren Berichterstatter Marty ein ausführliches Gutachten abgegeben, welches trotz des Zugeständnisses der Vorteile des Gipsens für den Verlauf der Gärung des Mostes und für die Haltbarkeit des Weins doch im Interesse der Konsumenten für möglichste Einschränkung dieser Übung eintritt. Es wird festgestellt, dafs ein starkes Gipsen die Gesundheit des Weintrinkers entschieden gefährdet und dafs daher vom Gesichtspunkte der öffentlichen Gesundheitspflege aus betrachtet jedes Gipsen überhaupt als verwerflich erscheint und verboten werden müfste. Da jedoch die Kommission für die Bedürfnisse der Produktion und des Handels nicht blind sein will und nicht verkennt, dafs durch ein absolutes Verbot des Gipsens in einzelnen Jahrgängen eine Menge Wein wegen mangelnder Haltbarkeit den Verzehrern verloren ginge und damit der Preis dieses Getränkes steigen müfste, so will sie nur für starke Einschränkung des Gipsens eintreten. In Erwägung, dafs normaler ungegipster Wein höchstens 0,6 g Kaliumsulfat enthält, und in Ermangelung des Nachweises, dafs ein Wein, welcher im Liter nicht über 2 g dieses Salzes enthält, die Gesundheit eines normalen Weintrinkers störe, wird von der Kommission empfohlen, die Maximalgrenze des Kaliumsulfatgehalts im Wein, ohne Rücksicht auf dessen Ursprung, auf 2 g im Liter gesetzlich festzustellen. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVIII, p. 37.)*

Muscari comosum ist einer pharmakologischen Untersuchung von Curci unterworfen worden. Nach seinen Angaben ist der wirksame Stoff eine vielleicht der Quillajasäure und Polygalasäure verwandte Säure, deren physiologische Wirkung derjenigen des Saponins sehr nahe steht. Obgleich bei lokaler Anwendung reizend, nimmt sie doch bei dauernder Darreichung den Geweben, wenn auch langsam, ihre Erregbarkeit. In die Blutbahn gelangt, führt sie Lähmung des Zirkulationsapparats herbei, welche, wie es scheint, vom vasomotorischen Nervensystem ausgeht. Eine therapeutische Verwertung der Abkochung der Zwiebeln von Muscari comosum hält Curci bei Katarrhen der Luftwege etwa dort für angezeigt, wo man auch Ipecacuanha gibt. *(Ann. di Chim. e di Farmac. 1888, Maggio, p. 314.)*

Über Strophanthus erfährt man immer wieder neues und überraschendes. Blondel, ein guter Kenner dieser Materie, ist durch genaue Untersuchung der Herbariumexemplare in Kew und im British Museum zu der Überzeugung gelangt, dafs ein Strophanthus Kombé als besondere Art gar nicht existiert, sondern mit Strophanthus hispidus identisch ist. Auf ihrer Wanderung quer durch Afrika vom Senegal bis zum Zambesi hätte diese Pflanze unter dem Einflufs veränderter klimatischer Verhältnisse leichte Veränderungen erfahren, deren gradweises Fortschreiten sich verfolgen läfst, während durchaus selbständige Merkmale, welche zur Aufstellung einer eigenen Art berechtigen würden, fehlen. So zeigt sich die Länge der Kelchzipfel sehr schwankend und ebenso findet man in Form, Behaarung und Farbe der Samen alle nur denkbaren Übergänge ebenso in Gröfse und Beschaffenheit der Federkrone. Ein gleiches ist für die anatomische Struktur nachgewiesen worden. Hieraus zieht der Autor für die Praxis den Schlufs, dafs die Samen von Strophanthus hispidus, Strophanthus vom Niger, Strophanthus minor und Strophanthus Kombé, weil von der nämlichen Pflanzenart abstammend, auch gleiche physiologische Wirkungen haben werden, wie denn auch ihrem wirksamen Prinzip gemeinsame, von denen desjenigen der anderen Strophanthusarten verschiedene Reaktionen zukommen. Arzt und Apotheker haben hiernach keinen Grund, eine dieser Sorten zu bevorzugen, wohl aber darauf zu achten, dafs ihr Gehalt an wirksamem Stoff ein normaler sei. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVIII, p. 42.)*

Ein neues Eisenhydroxyd, wahrscheinlich Metaferrihydrat, entsteht nach Pesci beim Eingiefsen einer Lösung von Kaliumnitrit in eine solche von Eisenchlorid. Unter Entweichen von Stickoxyd fällt eine flockige rotbraune Substanz nieder, welche nach gutem Auswaschen in reinem Wasser löslich ist zu einer gelbroten, im durchfallenden Lichte klaren, im zurückgeworfenen trüben Flüssigkeit, die nun eben eine Lösung jenes sauren Hydroxydes von der Formel $Fe_2O_2(HO)_2$ darstellt. Die ganze Reaktion verläuft in folgenden drei Abschnitten, während die letzte Gleichung den Gesammtvorgang wiedergibt:

$$Fe_2Cl_6 + 6NO_2K = (NO_2)_6Fe + 6KCl,$$
$$(NO_2)_6Fe + H_2O = Fe_2O_2(HO)_2 + 3N_2O_3,$$
$$3N_2O_3 + H_2O = 2NO_2H + NO,$$
$$Fe_2Cl_6 + 6NO_2K + 2H_2O = Fe_2O_2(HO)_2 + 6KCl + 2NO_3H + 4NO.$$

Das gewonnene Metaferrihydrat ist gut gewaschen von jeder Spur Chlor oder Stickstoff völlig frei. Seine wässerige Lösung verhält sich gänzlich verschieden von einer solchen eines Ferrisalzes. Mit Ferro cyankalium sowie mit Tannin gibt sie braune Färbung und ebensolche Niederschläge, mit Alkali, Säure oder Alkalisalzen ein Coagulum, mit Sulfocyankalium keine Veränderung. Beim Kochen trübt sie sich durch Ausscheidung braunroter Flocken, welche beim Erkalten wieder in Lösung

gehen. Gegen Phenolphtaleïn sowie gegen Rosolsäure reagiert sie sauer und hält sich lange Zeit hindurch ohne jede nachweisbare Veränderung. *(Ann. di Chim. e di Farmac. 1888, Maggio, p. 305.)*

Als Phenacetin kommen im Handel nach Untersuchungen von Dujardin-Beaumetz ganz verschiedene Körper vor, und zwar 1. das von Wagner beschriebene, bei 97° schmelzende Metaacetphenetidin, 2. das bei 130 bis 135° schmelzende Paraacetphenetidin und 3. das bei 79° schmelzende Orthoacetphenetidin. Das letztgenannte löst sich am leichtesten in Weingeist, weniger das zweite. In Gaben von 0,5 g äufsern die Para- und Orthoverbindung etwa die nämliche physiologische Wirkung, dagegen ist die Metaverbindung nahezu wirkungslos. Damit mag es zusammenhängen, dafs einzelne Ärzte, z. B. Lepine, mit Dosen von 6 g operierten. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 634.)*

Das Diamidophenylacridindinitrat, welches unter dem Namen Chrysanilinnitrat oder wohl auch unter der zur Verwechslung mit phosphorhaltigen Derivaten des Alkohols Veranlassung gebenden Bezeichnung „Phosphin“ im Handel vorkommt, ist von Dujardin-Beaumetz auf seine physiologischen Wirkungen untersucht worden. In der Menge von 0,5 g auf 1 kg Körpergewicht Kaninchen eingegeben, bringt es keine wesentlichen Störungen hervor, führt aber in gleicher Dosis subcutan verwendet rasch zum Tode. Beim Menschen bewirkt es in kleinen Dosen innerlich eine gewisse Erregtheit, gefolgt von Depression, Analgesie und Temperaturabnahme, während Erhöhung der Gabe über 1 g Erbrechen etc. herbeiführt. Im Blut sowie im Harn läfst sich die Verbindung kolorimetrisch nachweisen, indem man die in geeigneter Weise entfärbten Flüssigkeiten auf eingehängte Wollfäden wirken läfst und die rote Färbung derselben mit einer Skala vergleicht, welche man mit Lösungen des Stoffes von bekanntem Gehalt sich verschafft hat. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVIII, p. 41.)*

Die Bestimmung der Holzfaser im Mehl, welcher im allgemeinen wenig Aufmerksamkeit geschenkt wird, geschieht nach Balland am besten nach folgendem Verfahren: Man bringt 25 g des zu untersuchenden Mehles in eine Porzellanschale, wo man dasselbe mit 150 g einer Mischung von 1 Teil rauchender Salzsäure und 19 Teilen Wasser unter möglichster Vermeidung jeder Klumpenbildung mittels eines Glasstabes anrührt. Nachdem durch etwa 20 Minuten dauerndes Kochen alles Amylum umgebildet worden ist, wirft man den Schaleninhalt auf ein nasses glattes Filter, den ausgewaschenen Filterinhalt aber bringt man nach dem Abtropfen sorgfältig in die Schale zurück, um ihn hier 20 Minuten lang mit 100 g 10 proz. Kalilauge zu kochen. Auf ein neues Filter gebracht läfst die Flüssigkeit die ungelöst gebliebene Holzfaser auf demselben zurück, wo diese der Reihe nach mit heifsem Wasser, starkem Weingeist und Äther gewaschen wird, um schliefslich auf eine Glasplatte aufgestrichen, hier getrocknet und dann gewogen zu werden. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 600.)*

Der Nachweis von Verunreinigungen im Sprit läfst sich nach Godefroy in folgender einfacher Weise führen. Man versetzt in einem gewöhnlichen Reagiercylinder 6 ccm des zu untersuchenden Weingeistes mit einem einzigen Tropfen reinsten Benzols und nach Lösung des letzteren mit 6 ccm Schwefelsäure, worauf man durch Umschütteln gut mischt. Bei reinem Äthylalkohol tritt anfänglich gar keine, nach 10 Minuten eine schwache Rosafärbung auf. Sind aber bei der Fabrikation zuerst übergehende reducierende Fremdkörper, also Aldehyde, zugegen, so entsteht sofort eine hell bis dunkel schwarzbraune Färbung, deren Intensität kurze Zeit hindurch noch zunimmt. Diese Reaktion ist so empfindlich, dafs

sich damit noch ein Milliontel, also 1 ccm Aldehyd in 1000 l Alkohol, nachweisen läfst. Ein kolorimetrischer Vergleich mit Weingeist von bekanntem Aldehydgehalt gestattet sogar eine annähernde quantitative Bestimmung jener Verunreinigungen des Sprits. Hat man sich auf dem bezeichneten Wege die Gewifsheit verschafft, dafs reduzierende Vorlaufverunreinigungen nicht vorhanden sind, so genügt ein ganz kurz dauerndes Kochen der Mischung, um an einer etwa nun entstehenden Braunfärbung mit grüner Fluorescenz die Gegenwart von höher siedenden Alkoholen, von sog. Fuselölen, zu erkennen. Die Empfindlichkeit der Probe gegenüber diesen Körpern beträgt jedoch nur ein Zehntel derjenigen gegenüber reduzierenden Verbindungen. Mit reinem Äthylalkohol wird beim Erhitzen obige Mischung nur schwach ockergelb. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 613.)*

Eine langsame Verbrennung organischer Substanz wird bekanntlich als die Ursache der Selbstentzündung in Massen angehäufter organischer Materialien, z. B. des Heues, angesehen. Nach Schlösing wird dieser Prozefs eingeleitet durch die Thätigkeit von Mikroorganismen und erst ganz allmählich tritt, wie die angestellten Versuche lehrten, an Stelle des von mäfsiger Wärmeentwickelung begleiteten physiologischen Prozesses, welcher zwischen 40 und 50° als abgeschlossen betrachtet werden kann, der rein chemische Verbrennungsvorgang. Bis dahin kann die entwickelte Temperatur als die Resultante beider Prozesse angesehen werden. Von dort ab findet eine raschere Zunahme der Temperatur statt. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, XVIII, p. 29.)*

Die Schwefelwasserstoffbestimmung, sowie diejenige der löslichen Schwefelmetalle in Mineralwassern, wird meist jodometrisch unter Zusatz von Amylumlösung ausgeführt und mit dem Einlaufenlassen der Titerflüssigkeit dann aufgehört, wenn kurz dauernde Blaufärbung eintritt. Man weifs schon lange, dafs die Ergebnisse je nach der Temperatur verschieden ausfallen und der Wahrheit um so näher kommen, je weniger die Temperatur über 0° liegt. Desgleichen ist bekannt, dafs auch reines destilliertes Wasser eine, wenn auch sehr geringe und mit der Temperatur steigende, Menge Jod bis zum Eintreten jener Blaufärbung verbraucht. Simair hat nun eine Tabelle konstruiert, welche für jeden zwischen 0 und 50 liegenden Temperaturgrad die durch jenen Umstand notwendig werdende Korrekturzahl angibt. Sie beträgt pro Liter Wasser bei 0° nur 0,96 mg, bei 50° aber 20 mg Jod, welches von der gefundenen Menge abgezogen werden mufs, um die auf Schwefel bezw. auf Schwefelwasserstoff oder Schwefelmetall zu verrechnende Menge zu erhalten. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVIII, p. 7.)*

Terebenthensäure wird erhalten durch Oxydation der Hydroazocamphene mit konzentrierter Salpetersäure, wobei man übrigens nach Tauret die sonst zu stürmische und gefährliche Reaktion am besten mit verdünnter Säure einleitet und erst nachdem die durch das anfänglich entstehende Azocamphen hervorgerufene blaue Färbung wieder verschwunden ist und das Aufbrausen nachgelassen hat, zur konzentrierten Säure greift. Sobald keine roten Dämpfe mehr auftreten, wird destilliert und der Rückstand zur Krystallisation gebracht, worauf man in wässeriger Lösung mit Kalkmilch behandelt, schliefslich den aus dem sauren Kalksalz der Terebenthensäure bestehenden krystallinischen Niederschlag mit Salzsäure zersetzt und weiterhin die Säure durch Krystallisation und Umkrystallisieren rein gewinnt. Sie besitzt die Formel $C_{16}H_{12}O_{10}$, krystallisiert in kleinen, rhombischen, wasserfreien Säulen, löst sich in etwa 8 Teilen Wasser, 23 Teilen Äther, leicht in Weingeist, nicht in Chloroform, ist ohne Wirkung auf den polarisierten Lichtstrahl, schmilzt bei

164°, zersetzt sich bei höherer Temperatur, destilliert übrigens bei vorsichtigem Erhitzen als Anhydrid, welches in Chloroform löslich ist und mit Wasser in Berührung wieder in die ursprüngliche Säure übergeht. Mit Kalihydrat geschmolzen liefert sie unter Wasserstoffentwickelung die Kaliumsalze der Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure. Sie ist zweibasisch und bildet mit den Alkalimetallen leicht lösliche, unkrystallisierbare neutrale Salze. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 616.)*

Terpinol ist der gemeinschaftliche Name für komplizierte, von den Terebenthenen abgeleitete, sauerstoffhaltige Verbindungen, welche die Zusammensetzung $C_{20}H_{17}O$ haben, jedoch auf verschiedenem Wege gewonnen werden. Bouchardat und Voiry untersuchten ein solches, durch 24 stündige Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf das Dichlorhydrat des Terpilens bei 100° erhaltenes Terpinol. Dasselbe läfst sich durch Fraktionierung in einen bei 175 bis 180° und in einen bei 215 bis 220° siedenden Anteil trennen. Jener ist ein optisch inaktiver Kohlenwasserstoff von der Bruttoformel $C_{20}H_{16}$, hat ein spez. Gewicht von 0,259 und einen ausgeprägten Citronengeruch. Durch Einwirkung trockenen Chlorwasserstoffes geht er in ein bei 47° schmelzendes Dichlorhydrat über. Der zweite höher siedende Anteil besitzt zwar den Geruch, aber nicht das sonstige Verhalten des Terpols, als dessen nach der Formel $C_{20}H_{16} . C_4H_6O_2$ zusammengesetztes Derivat er angesehen werden kann. Sein spez. Gewicht ist 0,924. Mit konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohr erhitzt, wird er in eine Verbindung $C_{20}H_{16} . 2HCl$, welche krystallisiert, und das bei 11° siedende Äthylchlorid C_2H_5Cl zerlegt. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVIII, p. 5.)*

Zur Kenntnis der Ptomaïne hat Oechsner de Coninck insofern einen neuen Beitrag geliefert, als er in gefaultem Fleisch von Seemollusken aufser schon bekannten noch zwei neue Fäulnisalkaloide gefunden hat. Das erste, von der Zusammensetzung $C_8H_{11}N$, bildet im reinen Zustande eine ziemlich bewegliche, gelbliche Flüssigkeit von stark narkotischem Geruch, einem spez. Gewicht von 0,9865, geringer Löslichkeit in Wasser und Mischbarkeit mit Holzgeist, Weingeist, Äther und Aceton. Über Kalihydrat getrocknet, siedet die Basis bei 202° ohne Zersetzung. An der Luft bräunt sie sich rasch, nimmt Wasser auf und zeigt dann einen niedereren Siedepunkt. Mit Salzsäure gibt sie ein in strahligen, weifsen oder schwach gelblichen Massen zu erhaltendes, zerfliefsliches Salz. Das zweite der beiden neuen Ptomaïne hat die Formel $C_{10}H_{15}N$ und scheint noch nicht genauer erforscht zu sein. *Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et. de Chim. 1888, T. XVII, p. 615.)*

Die Eigenschaften von Antipyrin sind durch Gay und Fortuné aufs neue untersucht worden, um sich von der Richtigkeit der bisherigen Angaben zu überzeugen. Der Schmelzpunkt, welchen die einzelnen Autoren = 110—113° angegeben hatten, wurde von ihnen bei 105—107° gefunden, bald aber festgestellt, dafs diese Abweichung von einem kleinen Feuchtigkeitsgehalte herrührte. Nach dem scharfen Trocknen bei 100° und über Schwefelsäure, wobei 0,6 Proz. verloren gingen, wurde regelmäfsig das Schmelzen bei 110° beobachtet. Zur Lösung wurden verbraucht: 1 Teil Wasser bei 0°, 0,5 Teile Wasser bei 100°, 2 Teile absoluter Alkohol, 1 Teil Amylalkohol, 50 Teile Äther, 1,5 Teile Chloroform. Von den Oxydationsmitteln gaben Kaliumchlorat mit Salzsäure eine gelbrote Färbung, welche in Chloroform mit grünlichem Ton durch Schütteln übergeführt werden kann, Ferricyankalium mit Salzsäure Grünfärbung, Chromsäure einen orangegelben Niederschlag, Braunstein mit Schwefelsäure beim Erhitzen Rosafärbung, konzentrierte Salpetersäure

keine Veränderung, beim Erwärmen damit Explosion, Chlor und Brom einen weifsen, Jod einen ziegelroten Niederschlag. Von den Reduktionsmitteln bringt nascierender Wasserstoff keine Veränderung, salpetrige Säure Grünfärbung, Jodwasserstoff einen gelben Niederschlag hervor. Die verschiedenen sog. Alkaloidreagentien geben mit Ausnahme des Fröhde'schen Reagens (unreine Molybdänsäure) gleichfalls charakteristische Niederschläge, von denen der mit Pikrinsäure erhaltene je nach Art und Konzentration der benutzten Lösung verschiedene mikroskopische Bilder liefert. Übrigens ist eine ganze Reihe der obigen sowie zahlreicher weiter mitgeteilter Reaktionen schon längst von anderer Seite angegeben worden. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 594.)*

Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Harn geschieht bekanntlich nach verschiedenen Methoden, entweder nach Will-Varrentrapp durch Erhitzen mit Natronkalk oder nach Kjeedahl durch Zerstörung der organischen Substanz mit sehr konzentrierter Schwefelsäure oder endlich nach Dumas durch Verbrennungsanalyse. Cazeneuve und Hugounenq haben diese Methoden verglichen und gefunden, dafs die letztgenannte stets sowohl die höchsten, wie auch die konstantesten Zahlen liefert. Sie empfehlen, 5 ccm Harn mit 5 g trockenem Gips und 0,05 g Oxalsäure zur Trockne zu bringen, die gewonnene Masse mit 30 g Kupferoxyd zu zerreiben und die Mischung dann im Verbrennungsrohr zu erhitzen. Dafs die dabei resultierenden gasförmigen Verbrennungsprodukte aus Kohlensäure und Stickstoff bestehen, von denen die erstere von Kalilauge absorbiert, der letztere dann gemessen und aus seinem Volum die Gewichtsmenge berechnet wird, haben die genannten Autoren wohl als allgemein bekannt angesehen, wenigstens nicht weiter erwähnt. *(Journ. de Pharm. et. de Chim. 1888, T. XVII, p. 594.)*

Die angebliche Gesundheitsgefährlichkeit des Nickels läfst die französischen Autoren nicht zur Ruhe kommen, was man begreiflich finden wird, wenn man erwägt, dafs Frankreich in Neu-Kaledonien reiche Nickelminen besitzt, deren Wert bedeutend sinkt, wenn Nickel von der Verwendung zu Kochgeschirren und Aufbewahrungsgefäfsen von Nahrungsmitteln ausgeschlossen wird. So hat auch jetzt wieder Riche sich die Mühe nicht verdriefsen lsssen, Bleche aus Nickel und seinen Legierungen mit Kupfer, Zink und Zinn der Einwirkung von Kochsalzlösung, Essig, Soda, Ammoniak, Rotwein und Bier auszusetzen, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie in der Hitze, und dann die etwa dabei in Lösung gegangenen Metallmengen einerseits durch Feststellung der Gewichtsabnahme der Metallbleche, andererseits durch Untersuchung der Lösung zu bestimmen. Er kam zu dem beruhigenden Ergebnis, dafs die lösende Wirkung unserer Nahrungsmittel auf Nickel in den betreffenden Legierungen und Überzügen eine so geringe ist, dafs man angesichts der sehr grofsen Nickelmengen, welche ohne Schädigung der Gesundheit ertragen werden, an eine Gefahr der Vergiftung durch Benutzung von Nickelküchengeschirr durchaus nicht denken und solche Gefäfse auch im pharmaceutischen Laboratorium ohne jede Besorgnis benutzen dürfe. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 604.)*

Das Pfeilgift Ouabaïn, dessen sich die Somali der afrikanischen Ostküste bedienen und welches sie aus dem Holze und der Wurzel eines von ihnen Ouabaïo genannten Baumes der Gattung Carissa bereiten, ist von Arnaud untersucht worden und es ist diesem geglückt, die glykosidische Reinsubstanz darzustellen, und zwar in der Menge von etwa 3 g aus 1 kg des betreffenden Holzes. Dieses reine Ouabaïn kristallisiert in flachen, rechtwinkligen, sehr dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen,

welche farb- und geruchlos sind und kaum bitter schmecken. Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_{30}H_{46}H_{12} . 7H_2O$. Die Krystalle lösen sich wenig in kaltem, sehr leicht in heifsem Wasser, in 30 Th. kaltem Weingeist von 85^0, aber weder in Äther, noch in Chloroform und auch kaum in absolutem Alkohol; sie schmelzen bei 180^0 unter beginnender Zersetzung und Bräunung. Ihre wässerige Lösung ist linksdrehend. Beim Kochen mit verdünnten Säuren liefert das Ouabaïn einen reduzierenden Zucker. Seine konzentrierte wässerige Lösung wird durch Tannin gefällt. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 617.)*

Secale cornutum ist bei Polyurie von Bucquoy stets mit gutem Erfolg angewendet worden, wenn dieses Leiden nervöser Natur war, und zwar auch dann noch, wenn Behandlung mit Valeriana im Stiche gelassen hatte, welche letztere übrigens durch lästige kumulative Wirkung angesichts der grofsen erforderlichen Mengen doppelt unangenehm wurde. In einem bestimmten näher beschriebenen Falle fiel die Tagesharnmenge schon nach wenigen Tagen der Behandlung mit Secale cornutum von 14 l auf 2 l, ohne sich wieder zu heben, nachdem man mit der Darreichung des Mittels aufgehört hatte. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. XVII, p. 633.)* *Dr. G. V.*

Antipyrin und salpetrige Säure. Die Thatsache, dafs der vor einiger Zeit erfolgte Tod eines Kindes der Verabreichung von Antipyrin in Verbindung mit Spirit. aetheris nitros. zugeschrieben wurde, erregte in den Vereinigten Staaten einiges Aufsehen. Prof. Fahlen berichtet nun (Nat. Drug., May 15, p. 195), dafs beim Vermischen von Spirit. aether. nitros. mit einer Antipyrinlösung sofort eine dunkelgrüne Färbung eintritt, gefolgt von einer reichlichen Abscheidung kleiner dunkelgrüner nadelförmiger Krystalle. Diese Abscheidung rührt offenbar von der in dem Salpetergeist vorhandenen freien Säure her, denn sobald derselbe vor dem Zusatz der Antipyrinlösung mit doppeltkohlensaurem Alkal behandelt worden war, so trat weder Färbung noch Fällung ein. Dieser krystallinische Niederschlag scheint identisch zu sein mit der Verbindung, die entsteht, wenn Antipyrin mit salpetriger Säure behandelt wird, und die schon früher unter dem Namen Isonitrosoantipyrin beschrieben worden ist.

Der Annahme, dafs obiger grüner Niederschlag giftige Eigenschaften besitzen soll, widersprechen die Versuche Dr. L. Bremer's (Nat. Drug., p. 194). Derselbe verabreichte einem kleinen Kaninchen sowohl subcutan als innerlich Dosen von $^1/_2$ bis 4 Gran, ohne irgendwelche toxische Wirkung bemerken zn können. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 940, p. 1085.)*

Über Phosphorescenz und Ozon, von Prof. Dewar. Der Verfasser berichtet zunächst über die Erregung der Phosphorescenz durch Wärme und Lichteinwirkung, bespricht dann den Einflufs der Temperatur auf die Phosphorescenz und macht schliefslich auf die von Geifsler gemachte Entdeckung aufmerksam, dafs verdünnte Gase, durch die ein elektrischer Strom hindurchgegangen ist, phophorescieren. Bei den vom Verfasser angestellten Versuchen konnte die Phosphorescenz noch 5 Sekunden lang nach Unterbrechung des Stromes beobachtet werden. Prof. Dewar vertritt die Ansicht, dafs die bei diesen Versuchen erregte Phosphorescenz auf der Bildung von Ozon beruhe, was durch seine Versuche auch bestätigt wurde. Er konstruierte sich einen Apparat, der es möglich machte, verdünnte Luft oder andere Gasgemenge, unmittelbar nachdem ein elektrischer Strom durch dieselben gegangen war, in einem grofsen Glascylinder zu beobachten und zu prüfen. Bei Anwendung von verdünnter Luft wurden in dem Glascylinder Lichtstreifen von 2 Fufs Länge erhalten, bei Anwendung eines verdünnten Sauerstoff- oder Stickoxydstromes

waren die Streifen etwas kürzer, aber besser abgegrenzt und bedeutend intensiver. Auf Jodstärkepapier entstanden durch die Einwirkung dieser Lichtstreifen sofort blaue Flecken, hervorgerufen durch die Anwesenheit von Ozon. Selbst mit Kohlendioxyd konnten, wenn auch weniger intensive, Lichtstreifen und Ozon erzeugt werden, mit Wasserstoff dagegen nicht. Überraschend war die Bildung von Ozon bei sehr hohen Temperaturen, obgleich ja bekanntlich Ozon bei einer Temperatur von 300° C. in gewöhnlichen Sauerstoff umgewandelt wird. Eine nähere Untersuchung führte zu der Entdeckung, dafs der Sauerstoff der Luft etwa bei der Temperatur des schmelzenden Platins zum Teil in Ozon übergeht. Die Thatsache, dafs das Ozon, obgleich es bei etwa 300° C. in einfachen Sauerstoff umgewandelt, bei einer viel höheren Temperatur aber wieder gebildet wird, dürfte zur Aufklärung einiger wichtigen wissenschaftlichen Probleme führen. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 939, p. 1078.)*

Spiritus aetheris nitrosi ist längere Zeit hindurch von John C. Hunter auf seine Haltbarkeit analytisch untersucht worden. Ein am 10. März 1887 frisch bereiteter Salpetergeist lieferte bei der Analyse 7 Volumen Stickoxyd; ein Teil des Präparats wurde in das Apotheken-Standgefäfs eingefüllt, der Rest in einer gut verschlossenen Flasche unter Lichtabschlufs im Keller aufbewahrt. Eine am 25. April vorgenommene Prüfung ergab für den Inhalt des Apothekenstandgefäfses noch 5,6 Volumen NO, für die des Aufbewahrungsgefäfses dagegen 6,766 Volumen. Am 28. Juli lieferte ersteres nur noch 5,4 Volumen NO, letzteres 6,7 Volumen.

An diesem Tage wurde das Apothekenstandgefäfs aus der Vorratsflasche wieder aufgefüllt, letztere wieder gut verschlossen und erst am 28. Dezember wieder geöffnet und untersucht, wobei noch 6,12 Volumen NO erhalten wurden. Zugleich wurde auch der Inhalt des Standgefäfses untersucht, er lieferte nur noch 3,8 Volumen Stickoxyd; am 22. März 1888 sogar nur noch 3,4 Volumen. Es wird deshalb empfohlen, Spiritus aetheris nitrosi nur in kleinen wohlverschlossenen und vor Licht geschützten Gefäfsen nicht länger als ein Jahr aufzubewahren. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 937, p. 1027.)*

W. H. Perkin hat einen **Apparat** konstruiert, der die **Aufrechterhaltung** eines **konstanten Druckes** bei **Destillationen unter reduziertem Druck** ermöglichen soll. Der in der Londoner Chemical Society vorgezeigte Apparat besteht der Hauptsache nach aus einer mit dem ausgesaugten Apparate in Verbindung stehenden Barometerröhre und einem Ventil, durch welches Luft eingelassen werden kann, sobald durch die Thätigkeit der Pumpe der Druck unter den vorgeschriebenen Punkt herabgesunken ist. Durch das obere Ende der Barometerröhre geht ein mit einer Platinspitze versehener Kupferstab, der in jeder beliebigen Höhe eingestellt werden kann. Sobald nun das in die Höhe steigende Quecksilber die Spitze berührt, entsteht ein elektrischer Strom, das Ventil wird dadurch gehoben und Luft eingelassen. Das Ventil selbst besteht aus einer Glaskugel in einem Glaslager, dieselbe wird von einem Elektromagneten gehalten und ist mit einem Gewicht beschwert, wodurch sie sofort nach Unterbrechung des Stromes in das Lager zurückfällt.

Der Apparat soll es ermöglichen, bei einem Druck von nur 60 Millimeter denselben in den Grenzen eines Millimeters konstant zu erhalten. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 938, p. 1062.)*

Über die Bestandteile von Aspidium marginale berichtet Charles de Walt Keefer: Die mit verschiedenen Extraktionsflüssigkeiten aus dem Rhizom dargestellten Extrakte enthielten die folgenden Stoffe. Aus 100 g Rhizom wurden erhalten: 0,40 flüchtiges Öl, 1,0 Wachs, 3,0 in

Alkohol lösliches und mit Sodalösung verseifbares Fett, 0,61 Harz und Chlorophyll, 0,6 Filixgerbsäure, 0,28 Traubenzucker, 0,24 Pflanzenschleim, 2,4 Dextrin, Glykose und andere Kohlenhydrate, 7,5 Pectinstoffe und Albuminoide, 0,71 Parabin, 0,84 Calciumoxalat, 7,18 Stärke und 50,0 Lignin und Hydrocellulose.

Krystallisierte Filixsäure konnte keine abgeschieden werden; es wurde versucht, dieselbe aus dem ätherischen Auszug, erhalten aus einem Pfund des gepulverten Rhizoms, auf verschiedene Weise abzuscheiden, aber ohne jeden Erfolg. *(Amer. Journ. of Pharm. vol. 60 No. 5, p. 229.)*

Über Atropa Mandragora berichtet in „The Asclepiad" Dr. B. W. Richardson. Schon im Altertum war diese Pflanze bekannt und berühmt, die Griechen und Römer kannten ihre schlafmachende und schmerzstillende Wirkung und bedienten sich derselben in mannigfacher Weise. Sowohl Wurzel als auch Blätter wurden zu medizinischen Zwecken verwendet in Form von Dekokten oder kalt bereiteten weinigen Auszügen. In Pharmakopöen hat die Pflanze aber keine Aufnahme gefunden, sie wurde von der ihr nahestehenden Atropa Belladonna verdrängt. Dr. Richardson hat sich nun neuerdings mit der Wurzel dieser Pflanze beschäftigt und deren Wirksamkeit erprobt. Da eine mit starkem Weingeist hergestellte Tinktur sich als wirkungslos herausstellte, so wurde durch vierwöchentliche Maceration der feingepulverten Wurzel mit Wasser, dem ein Sechstel seines Gewichts Alkohol zugesetzt worden war, ein wässeriger Auszug hergestellt und dessen Wirksamkeit an den verschiedensten Tieren erforscht.

Nach kleinen Dosen stellte sich Schläfrigkeit oder auch tiefer Schlaf ein, nach grofsen Dosen erfolgte der Tod durch fortgesetzte Narkose; es wurden vollständige Lähmungen der willkürlichen Muskeln sowie starke Vergröfserung der Pupillen beobachtet, die Herzthätigkeit dauerte nach dem Aufhören der Respiration noch einige Minuten fort. Beim Menschen wurde nur die Wirkung kleiner, keine wirkliche Narkose hervorrufender Dosen versucht, die hierbei auftretenden Symptome waren Schläfrigkeit, abnorme Gesichts- und Schallempfindung, Unthätigkeit der Eingeweide und nervöse Erregtheit. Auch als lokales Anästheticum kann der Mandragorawein gelten; einige Tropfen auf die Lippen gebracht, verursachten eine länger als eine Stunde andauernde Unempfindlichkeit der benetzten Stelle. Das wirksame Prinzip der Wurzel beruht höchst wahrscheinlich auf einem dem Atropin ähnlichen, vielleicht auch mit ihm identischen Alkaloid, welches noch einer näheren Erforschung unterworfen werden dürfte. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 938, p. 1049.)*

Eine eigentümliche Mifsgestaltung der Blüten von Adonis vernalis wurde in the Hale Farm Nurseries zu Tottenham beobachtet. Nach dem Abfallen der Blumenblätter entwickelten sich die Fruchtblätter in Form von Blättern, der Fruchtknoten in Form eines Stammes, es hatte also eine Rückbildung der Fruchtorgane in vegetative Organe stattgefunden. Der Herausgeber „of the Gardener's Chronicle" (p. 689) glaubt, dafs überaus grofse Feuchtigkeit und Sonnenhitze die Pflanze dazu gebracht hat, anstatt Samen zu bilden, wieder von neuem zu wachsen. Ähnliche Entwickelungen wurden während einer warmen Regenperiode auch an Rosen und Nelken beobachtet. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 940, p. 1089.)*

Cassia Marilandica L. (die amerikanische Senna) ist von Herm. J. M. Schroeter einer chemischen Analyse unterworfen worden. Die Blätter sind 1 bis 2 Zoll lang, $^1/_4$ bis $^1/_2$ Zoll breit; ihrer Form nach länglich-lanzettlich bis länglich-eiförmig. Ihre Farbe ist blafsgrün, ihr

Geruch wenig ausgeprägt, der Geschmack sennaähnlich bitterlich süfs. Die Analyse der lufttrockenen Blätter ergab 8,9 Proz. Feuchtigkeit und 6,80 Proz. anorganische Substanz, bestehend aus Kohlensäure, Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelsäure, gebunden an Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium und Eisen; aufserdem blieb noch ein unlöslicher Rückstand übrig, ca. 0,6 Proz., aus Kieselsäure bestehend. Von den zahlreichen ebenfalls quantitativ bestimmten organischen Bestandteilen sind die wichtigsten: flüchtiges und nicht flüchtiges Öl, Gerbstoff, Glykose, Kohlenhydrate, Albuminoide, Stärke (5,3 Proz.), Oxalsäure als Calciumoxalat, und als wirksames Prinzip eine Säure, die in ihren Wirkungen und Eigenschaften der Kathartinsäure der alexandrinischen Sennesblätter sehr ähnlich ist. Dieselbe ist von braunschwarzer Farbe, amorph, unlöslich in Wasser, absolutem Alkohol, Chloroform und Äther, löslich in warmem verdünnten Alkohol, in Alkalien, mit dunkelbrauner Farbe, durch Säuren wieder ausfällbar. Mit H_2SO_4 färbt sie sich grünbraun, mit H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$ grünschwarz, mit HCl und HNO_3 findet keine Veränderung statt. Die abführende Wirkung der amerikanischen Senna bleibt hinter der alexandrinischen zurück, zu einem Aufgufs mufs die $1^1/_2$fache Menge der alexandrinischen Sennesblätter genommen werden. *(Amer. Journ. of Pharm. vol. 60 No. 5, p. 231.)*

Mrs. L. R. Stowell gibt in „The Pharm. Era", May, p. 172, eine mit Abbildungen versehene Beschreibung des **mikroskopischen Baues** der **Cotorinde.**

Die Rindenschnitte, die sehr schwer zu erhalten sind, zeigen die Anwesenheit zahlreicher grofser, zerbrechlicher Bündel von Steinzellen und Fasern. Die Form der Steinzellen ist sehr verschieden, einige erreichen eine Länge von $^1/_{100}$ Zoll. Die Fasern sind kürzer und dicker als die Bastfasern im allgemeinen. Einige Zellen enthalten Schleim, dieselben stehen in parallelen Reihen, die mit den Markstrahlen einen rechten Winkel bilden.

Die von Stowell beschriebene Cotorinde ist aller Wahrscheinlichkeit nach die unter dem Namen „Paracoto" bekannte Rinde, die gegenwärtig das Handelsprodukt bildet. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 940, p. 1089.)*

W. L. Turner in Philadelphia und Dr. E. R. Squibb machen (Ephemeris June) auf den sehr wechselnden **Harzgehalt** der **Jalappenknollen** aufmerksam. Dieselben haben gefunden, dafs eine grofse Anzahl gut aussehender Jalappenknollen den verlangten Harzgehalt von 10 bis 12 Proz. nicht besitzen. 7 Proben, aus den bedeutendsten Drogengeschäften New-Yorks stammend, ergaben folgenden Harzgehalt: 7,32, 9,10, 8,72, 7,82, 6,51, 8,79 und 6,19 Proz. Zwei aus London bezogene Sorten enthielten 8,40 und 6,73 Proz. Harz. Keine dieser Sorten enthielt also den gewünschten Harzgehalt und Dr. Squibb ist der Ansicht, dafs gegenwärtig im New-Yorker Markte keine Jalappensorte aufzutreiben ist, die 12 Proz. Harz enthält. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 939, p. 1067.)*

Über die Gewinnung von Guarana berichtet Dr. H. H. Rusby. Die Heimat der Pflanze ist das Stromgebiet des Madeira, wo sie als eine der kleinsten der dort vorkommenden Schlinggewächse häufig aufgefunden werden kann. Die Einsammlung der Droge von der wild wachsenden Pflanze ist jedoch mit unüberwindlichen Schwierigkeiten verknüpft, weshalb die Pflanze auch schon längst am unteren Madeira kultiviert und ähnlich wie Hopfen an Stangen gezogen wird. Sobald die Samen reif sind, was durch das Aufspringen der Schoten angezeigt wird, werden letztere gesammelt, die Samen ausgeschält, durch Waschen von den schleimigen Substanzen befreit und 6 Stunden lang einem Röstungs-

verfahren unterworfen. Hierdurch wird die sehr dünne Schale von den Samen losgelöst und dadurch entfernt, dafs die gerösteten Samen in Säcke gebracht und mit Keulen bearbeitet werden. Mit Hilfe von etwas Wasser werden die so gereinigten Samen zu einem Teige geknetet und derselbe vorsichtig über gelindem Feuer getrocknet. Nach einigen Wochen ist die Austrocknung beendigt und die Ware zum Verkaufe fertig. Die Eingeborenen schaben mit einer grofsen Feile einen Teil der Guarana ab und geniefsen dieselbe mit kaltem Wasser. Ihr Geschmack ist sehr erfrischend; ein anhaltender und übermäfsiger Gebrauch derselben soll aber Zittern und Gliederlähmung nach sich ziehen. *(Amer. Journ. of Pharm. vol. 60 No. 5, p. 267.)* *J. Sch.*

C. Bücherschau.

Gaea, Natur und Leben. Centralorgan zur Verbreitung naturwissenschaftlicher und geographischer Kenntnisse etc. Herausgegeben von Dr. Herm. J. Klein. Heft VII und VIII.

Im ersteren beschreibt der Herr Herausgeber die Stellung der Erdkunde unter den Wissenschaften. Wenn deren Hauptaufgabe nach Gerland darin besteht, die fortwährende, unmittelbare Wechselwirkung zwischen Erdinnerem und Erdoberfläche nachzuweisen, insofern die letztere in allen ihren Erscheinungen durch ersteres bedingt wird, durch dieses ihre Erscheinungsform erhält, so ist dies nach ihm vorzugsweise Aufgabe der Geologie. Nach ihm scheint die Ansicht Richthofen's, die Forschung auf die oberste Schicht der Erdrinde und die tropfbar flüssige und gasförmige Hülle der Erde zu beschränken, sich mit der Architektonik des Erdantlitzes zu beschäftigen, das Gebiet der Geographie am richtigsten abzugrenzen. S. 393—402 finden wir interessante Mitteilungen (einem Auszuge aus den Verhandlungen der Gesellschaft für Erdkunde zu Berlin entnommen) über eine Reise nach den neusibirischen Inseln, die Baron Toll als Begleiter des Arztes und Naturforschers Bunges unternommen. Derselbe beschreibt zunächst die Art des Reisens mittels Hunde- und Renntierschlitten, schildert die höhere und niedere Tierwelt wie auch die überaus dürftige Pflanzendecke. Unter den kaum hundert Arten, die sie unterschieden, befand sich nur ein Holzgewächs, die Polarweide. Ebenso wird in denselben auch auf die geognostischen und meteorologischen Verhältnisse Bezug genommen. Die Inseln zeichnen sich vorzugsweise durch ihren Reichtum an Knochen von z. T. ausgestorbenen Tieren, namentlich an kostbaren Mammutstofszähnen, aus. Erwähnt werden noch die Knochen vom Nashorn, von 2 Arten Rindern, 3 Hirscharten, Pferden, Hasen etc. Die mit ihnen in den über mächtigen Eislagern befindlichen Lehmschichten aufgefundenen Weiden- und Birkenreste geben uns ein Bild der derzeitigen reichen Fauna. Ausser diesen beiden Arbeiten enthält die Lieferung noch den Schlufs „Erdmagnetismus von Dr. Andries", eine Beschreibung und Abbildung von Edison's neuem Phonograph, eine Besprechung der Monsume des indischen Meeres und einen Beitrag „den Kampf wider das Gymnasialmonopol" betreffend. — Das VIII. Heft beginnt mit Besprechung einer Arbeit von C. Rudolph über unterseeische Erdbeben und Vulkanausbrüche (Seebeben) durch den Herausgeber. Dieselben werden bezeichnet als Erschütterungen, deren Ursprung im Meeres-

boden liegt, die sich auf die ozeanische Masse übergehend in derselben als Elastizitätswellen fortpflanzen. Die Intensität ist natürlich aufserordentlich verschieden, ebenso auch die mit denselben verbundenen Erscheinungen. Besprochen wird dann weiter ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit, die geographische Verteilung, die Ansichten über die Entstehung werden kritisch beleuchtet und die Abweichungen im Auftreten vulkanischer Erscheinungen in der Nähe und in weiter Ferne vom Meere entwickelt. Hieran schliefst sich S. 458—472 ein Aufsatz von Dr. K. F. Jordan, die neueren Hypothesen über den Ursprung der atmosphärischen Elektrizität betreffend. Verf. wendet sich in demselben zu den ihm seit 1885 bekannt gewordenen, prüft jede einzelne auf ihren Wert und ihre Zulässigkeit und kritisiert am Schlufs weitere Beobachtungen und Versuche, welche uns Kenntnis von den Bedingungen verschaffen, unter denen dieselbe auftritt. Den Sitzungsberichten der naturwissenschaftlichen Gesellschaft in Dresden ist eine interessante Abhandlung über Ursprung, Entwickelung und Ziele der prähistorischen Forschung entnommen, in welcher die gegenwärtig höchst populäre Wissenschaft von ihren ersten Anfängen im Beginn des vorigen Jahrhundert bis zur Jetztzeit geschildert wird. Den Schlufs beider Hefte bilden die bekannten Rubriken über neue Beobachtungen und Entdeckungen, vermischte Nachrichten und Litteratur.

Die alte und die neue Weltanschauung. Studien über die Rätsel der Welt und des Lebens von Carus Sterne. Mit zahlreichen Textabbildungen, Porträts und Tafeln. Stuttgart. Verlag von Otto Weisert.

Das Werk ist auf 3 Bände berechnet, soll in ca. 50 Lief. à 50 Pf., von denen die ersten beiden vorliegen, erscheinen. In der 1. wird S. 1—18 unter der Überschrift: „Wie der Forschung die Flügel gestutzt werden“, die historische Entwickelung der allgemeinen Weltanschauung geschildert und ausführlich auf alle die Kämpfe und Gefahren hingewiesen, denen die Vertreter der neuen Wissenschaft ausgesetzt, auf den heftigen Widerstand, der ihnen namentlich von Seiten der Kirchenväter und der Kirche, die die Vernunft in Glaubenssachen in Fesseln schmiedete, entgegengesetzt wurde. S. 19—48 (Schlufs der Lief.) behandelt die heidnische und christliche Kosmologie. Verf. berichtet über die Veränderungen, die im Laufe der Zeit die hierauf bezüglichen Ansichten erfahren, gedenkt der bahnbrechenden Arbeiten von Tycho de Brahe, Kopernikus, Kepler und Galilei und zeigt, wie namentlich hier der Fortschritt durch kirchlichen Einflufs gehemmt wird. Der neue Abschnitt in der 2. Lief. handelt von „dem Kampf um die Mittelstellung der Erde“. In ihm wird der Inquisitionsprozefs gegen Galilei in allen seinen Vorgängen lebhaft geschildert und das Vorgehen der Jesuiten gegen denselben scharf beleuchtet. Ein weiterer Abschnitt betitelt sich „die Unendlichkeit bewohnbarer Welten“. Anknüpfend an den vorhergehenden bespricht Verf. die im 16., 17. und 18. Jahrhundert herrschenden, sich schroff gegenüberstehenden Ansichten bezüglich bewohnter Welten. Während ein Teil der Philosophen die Mehrheit solcher behaupteten, wurde von den anderen mit Entschiedenheit bestritten, dafs es aufser der Erde noch dergleichen gäbe. Die hieran beteiligten hervorragenden Gelehrten und ihre Schriften werden dabei eingehend besprochen. — Die Schreibweise des Verfassers ist eine eigentümliche, aber durchweg spannend und fesselnd. Soweit die beiden Lieferungen einen Schlufs erlauben, verdient das Unternehmen die Teilnahme aller, die sich für die Entwickelung und Fortschritte der Naturwissenschaften interessieren.

Jena. *Bertram.*

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

1888. September.[1]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XV. Jahrgang, Bd. 226, Hft. 17. (3. Reihe, Bd. 26, Hft. 17.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin.

Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

LIBRARY NEW YORK BOTANICAL

Inhalt:

A. Originalmitteilungen.

Seite

York Schwartz, Die Inhalationsgase des Bades Nenndorf 761

Dr. Berendes, Pharmacie bei den alten Kulturvölkern (Schlufs) . . 775

B. Monatsbericht.

Seite

C. Schwarz, Über den direkten Nachweis von Chloral u. Chloroform in Flüssigkeiten . 792

Mann, Darstellung von reinem Wasserstoffsuperoxyd aus d. Handelsprodukte 792

L. v. Barth, Zur Bereitung von Ferrum reductum 793

E. Dieterich, Ferrum peptonatum 794

G. Hell, Jodoformium bituminatum 794

Köhler, Liquor Ferri albuminati 795

Neifser, Oleum cinereum . . 796

Carl Klie, Zur Prüfung von Oleum Ricini 796

C. Schwarz, Zum Nachweis von Zucker im Harn 796

Dr. A. F. W. Schimper, Über Vorkommen und Zweck von Calciumoxalat 797

Über die Giftigkeit der Wurzel von Cicuta maculata 797

Forcrand und Villard, Ein krystallisiertes Schwefelwasserstoffhydrat 797

Engel, Zinnchlorür und Salzsäure 797

Blarez, Die Bestimmung des freien Sauerstoffs im Wasser 797

Villiers, Natrium disulfopersulfat 798

Gautier und Drouin, Die Stickstoffbindung durch den Boden und seine Vegetation 798

Voïry, Oleum Eucalypti globuli 799

Manche, Die Bereitung der Fruchtsyrupe 799

Sambuc, Die Arsenvergiftung durch Wein 799

Dujardin-Beaumetz, Über die Verwendung von Saccharin 800

Paul, Das Saccharin als Antisepticum 801

Gréhant und Quinquaud, Die Atmung des Blutes und der Gewebe 801

Selmi, Untersuchungen pathologischer Harne 801

Schützenberger, Die Synthese von Albumin- und Proteïnsubstanzen 802

Olivier, Die Thätigkeit der Mikroorganismen d. Schwefelquellen 802

Ausgegeben den 15. September.

	Seite
Natriumsesquicarbonat	803
S. J. Hinsdale, Ein äufserst empfindliches Reagenzpapier auf Salzsäure	803
Joseph Schrenk, Über die Behaarung der Blätter von Arctostaphylos Uva Ursi	803
Dr. H. Stillmark, Die wohlbekannten giftigen Eigenschaften der Ricinussamen	803
Joseph Schrenk, Fol. Menthae piperit.	804
John Henry Wilson, Radix Ginseng	804
Charles S. Gallaher, Cassia nicticans	805
B. Dyer, Verfälschungen von Succus Liquiritiae	805
John L. Fischer, Über die Bestandteile v. Grindelia rob.	805

C. Bücherschau.

	Seite
The national formulary of unofficinal preparations. By authority of the American Pharmaceutical Association, 1888	806
Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik, herausgegeben v. Dr. W. J. Behrens	807
Die natürlichen Pflanzenfamilien, herausgegeben von den Professoren Engler u. S. Prantl	807
Encyklopädie der Naturwissenschaften, herausgegeben von Prof. Dr. W. Förster u. s. w. Breslau, Ed. Trewendt, 1888	808

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen, 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 ℳ.

Alle Beiträge für das „Archiv“ sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstrafse No. 3/4, einzusenden.

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3400 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv“ entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Bach & Riedel,

BERLIN S., Alexandrinenstr. 57.

Emailleschmelzerei u. Schriftmalerei.

FABRIK und LAGER

pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthschaften u. Gefässe.

Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien.

Ergänzung einzelner Standgefässe nach Muster. [27]

Medicinglas in sauberer Arbeit.

Reelle Bedienung. — Solide Preise.

ARCHIV DER PHARMACIE.

26. Band, 17. Heft.

A. Originalmitteilungen.

Mitteilungen aus dem Laboratorium der königlich technischen Hochschule zu Hannover.

Die Inhalationsgase des Bades Nenndorf.

Von York Schwartz.

Bad Nenndorf liegt in dem ehemalig hessischen Anteile der Grafschaft Schaumburg, 3 Meilen westlich von Hannover, am Fuſse des Galenberges, einer isoliert liegenden Vorhöhe des Deisters. Die Schwefelquellen am Fuſse dieses Berges waren schon lange vor Errichtung des Bades bekannt und das Wasser derselben bei den Umwohnern als Heilmittel im Gebrauch. Seit mehr als hundert Jahren besteht Nenndorf als Bad. Das Wasser seiner Quellen ist wiederholt untersucht worden, 1815 und 1824 von Wurzer, 1835 und 1839 von Woehler und 1850 von Bunsen. Der Schwefelgehalt des Nenndorfer Wassers ist gröſser als der Schwefelgehalt aller bekannten Quellen, mit Ausnahme der Thermen von Mehadia in Ungarn. Die Wirkung der Schwefelbäder und der Trinkkur wird in Nenndorf auſserordentlich durch das Einatmen der schwefelreichen Luft der Inhalationsräume unterstützt. Das Wasser der Trinkquelle und der Gewölbequelle wird in die Inhalationsräume geleitet, steigt dort in Form vielstrahliger Springbrunnen empor, zerstäubt beim Herabfallen auf groſsen kupfernen Schalen und gibt seinen Gehalt an gasförmigen Schwefelverbin-

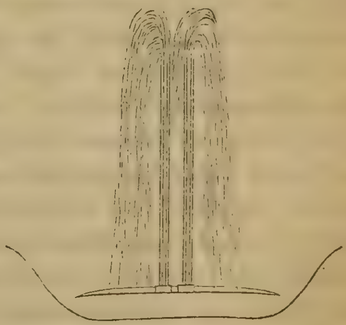


Fig. 1.

dungen zum gröfsten Teile ab (Fig. 1). Es ist die Einrichtung getroffen, dafs zu gleicher Zeit sowohl heifses als auch kaltes Wasser zum Versprühen gebracht werden kann. Drei getrennte Inhalationsräume sind vorhanden: Die kalte Inhalation, in der das Wasser mit annähernd Lufttemperatur, die warme Inhalation, in der Wasser von annähernd Lufttemperatur und Wasser von 40° R. zur Verwendung gelangt, und endlich der kleine Isolierraum, in welchem nach Bedarf kalt oder warm inhaliert wird. Letzterer erwies sich als sehr geeignet zur Ausführung der in Rede stehenden Untersuchung, schon deshalb, weil er, mit nur einer Thür und nur einem Fenster und im Innern mit Ölfarbenanstrich versehen, keinen allzugrofsen Gasverlusten durch Entweichen während jeder Versuchsdauer ausgesetzt war. Nach den durch Titration mit Jodlösung ausgeführten Bestimmungen ergab sich der Gehalt des zur Verwendung gelangenden Wassers unmittelbar nach der Entnahme aus der Quelle zu 63,02 mg = 41,46 ccm Schwefelwasserstoff im Liter (Mittel aus 20 Titrationen). Das Quellwasser gelangt nun nicht direkt in die Inhalationsräume, sondern zunächst in ein überbautes Reservoir, aus dem es durch eine Saug- und Druckpumpe in einen auf dem Dachboden des Gasflügels aufgestellten bedeckten Holzbottich gehoben wird. Eine Rohrleitung führt das Wasser aus dem Bottich zu den Springbrunnen der Inhalationsräume. Eine Probe des Wassers, welche dem Bottich mit Hilfe eines Hebers unter möglichster Vermeidung des Luftzutrittes entnommen wurde, zeigte nur noch einen Gehalt von 47,68 mg = 31,36 ccm Schwefelwasserstoff im Liter, so dafs also über 25 Proz. des Schwefelwasserstoffs durch die Operation des Hinaufpumpens verloren gehen. Im Abwasser des Springbrunnens fanden sich an zwei verschiedenen Tagen 7,9 und 10,43, im Mittel 8,665 mg Schwefelwasserstoff im Liter, d. h. durch das Verstäuben werden von jedem Liter des Wassers 39,025 mg = 25,67 ccm Schwefelwasserstoff abgegeben. Das Isolierinhalationszimmer besitzt einen Rauminhalt von nahezu 43 cbm. Der in demselben befindliche Springbrunnen fördert nach vorgenommenen Messungen in der Stunde rund 107 l Wasser, welche nach den oben gemachten Angaben 107 . 29,025 = 4175,67 mg = 2746,7 ccm Schwefelwasserstoff abgeben würden. Sieht man von den Verlusten durch Entweichen ab, die bei geschlossenem Fenster und geschlossener Thür in einem mit Ölfarbe gestrichenen Raume nicht bedeutend sein können, so müfste die Zimmerluft nach der ersten Stunde des Springens der Fontäne im Kubikmeter 64 ccm Schwefel-

wasserstoff enthalten, nach einigen Stunden aber sehr reich an Schwefelwasserstoff geworden sein. Dieser Voraussetzung entspricht die rasche und intensive Einwirkung des Gasgemenges auf silberne Münzen und Schmuckgegenstände und auf Papier, welches mit Bleiessig oder Bleizuckerlösung getränkt ist. Im vollen Widerspruch hierzu steht aber erstens der eigentümliche Geruch, der nichts mit dem Geruch des Schwefelwasserstoffs gemein hat, während nach meinen Versuchen ein Gemenge von feuchter Luft mit weniger als 0,02 ccm des genannten Gases im Liter sehr stark danach riecht. Noch auffallender ist die Thatsache, dafs das Gasgemenge weder auf Menschen noch Tiere, selbst bei stundenlangem Aufenthalte im Inhalationsraume, toxische Wirkungen äufsert. Ein Schwefelwasserstoffgehalt von 71 ccm im Kubikmeter tötet Tauben binnen 4 Minuten; in der Luft der Nenndorfer Inhalationsräume, deren Schwefelgehalt, wie weiter unten gezeigt werden soll, nach wenigen Stunden vom Beginn des Springens der Fontänen mindestens viermal so grofs ist, leben kleine Vögel tagelang, um dann plötzlich, in allen Räumen gleichzeitig, abzusterben. (Rigler, Bad Nenndorf 1887, p. 62.) Ich selbst verbrachte wiederholt 4 bis 5 Stunden hintereinander in den Inhalationsräumen, während die Fontänen sprangen und Thüren und Fenster dicht geschlossen waren, ohne irgend welche Störung des Gesundheitszustandes. Diese Erscheinungen im Verein mit dem Umstande, dafs unter gewissen Verhältnissen, namentlich bei Gewitterluft, die Inhalationsgase den Geruch nach Schwefelwasserstoff annehmen, drängten zu der Vorstellung, dafs der Schwefel in diesen Gasen nicht als Schwefelwasserstoff, sondern in Form einer anderen Verbindung vorhanden sei, aus der aber bei bestimmten Anlässen Schwefelwasserstoff entstehen könne. Eine ähnliche Verbindung hatte Carl Than (Ann. Chem. Pharm., Suppl. V, 1867, p. 236) im Kohlenoxysulfid entdeckt und das Vorkommen derselben in den kalten Schwefelquellen von Parad in Ungarn nachgewiesen. Der Gedanke lag nahe, dafs auch die Nenndorfer Quellen dieses Gas enthalten könnten und es wurde die Untersuchung nach dieser Richtung begonnen. Versuche, die ich mit reinem Kohlenoxysulfid anstellte, zeigten, dafs dieser Körper beständig genug ist, um, aus einer wässerigen Lösung ausgetrieben, im gasförmigen Zustande in Berührung mit feuchter Luft nur langsam unter Wasseraufnahme in Schwefelwasserstoff und Kohlensäure zu zerfallen. Einige hundert Kubikcentimeter des Gases mit Luft gemischt in einer tubulierten Glocke über Wasser abgesperrt, zeigten nach

48 Stunden die Kohlenoxysulfidreaktion noch sehr deutlich. Als nämlich nach der angegebenen Zeit das Gasgemenge mit Hilfe einer Wasserluftpumpe durch eine mit saurer Bleizuckerlösung gefüllte Flasche, dann durch ein langes Rohr, welches mit saurer Bleizuckerlösung getränkte Filtrierpapierbäusche enthielt, und endlich durch eine mit alkalischer Bleizuckerlösung gefüllte Flasche langsam aspiriert wurde, bräunte sich der Inhalt der letzten Flasche sehr stark, trotzdem der Inhalt des Rohres völlig weifs geblieben, also aller Schwefelwasserstoff von der ersten Flasche aufgenommen war (Fig. 2). Kohlenoxysulfid hat, wie

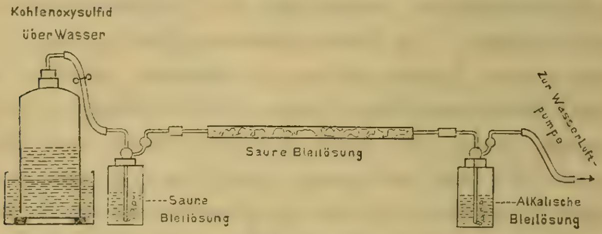


Fig. 2.

bekannt, die Eigenschaft, nicht aus sauren, wohl aber aus alkalischen Bleilösungen Schwefelblei zu fällen. War also in dem Nenndorfer Inhalationsgas Kohlenoxysulfid enthalten, so konnte es der Beobachtung nicht entgehen. Da das Kohlenoxysulfid schon im Quellwasser vorhanden sein mufste, so richtete ich mein Augenmerk auf die Frage, ob es möglich sei, den erwähnten Körper in wässeriger Lösung neben Schwefelwasserstoff zu ermitteln und zu bestimmen, und es fand sich, dafs dies in der That gelingt. Schwefelwasserstoff wird in wässeriger neutraler oder saurer Lösung durch Jod rasch zersetzt, so dafs die verbrauchte Jodmenge ein Mafs für die vorhanden gewesene Menge des Schwefelwasserstoffes gibt. Auf Kohlenoxysulfid wirkt das Jod in derartigen Lösungen nur langsam ein. Ätzalkalien, z. B. Natronhydrat, zerlegen das Kohlenoxysulfid sehr rasch, indem sich bei Anwendung von Natronhydrat Schwefelnatrium bildet, welches auf Zusatz einer Säure wieder Schwefelwasserstoff abgibt. Auf diese Reaktionen stützt sich die Methode der Erkennung resp. Bestimmung des Kohlenoxysulfids neben Schwefelwasserstoff. Enthält eine Lösung beide Körper, so wird beim Zufügen von Jodlösung freies Jod vorhanden sein, wenn der Schwefelwasserstoff zerlegt ist; setzt man aber hierauf Natronlauge hinzu, wartet einige

Minuten und säuert mit Salzsäure an, so wird nun wieder so viel Jod verbraucht werden, als der aus dem Kohlenoxysulfid entstandenen Schwefelwasserstoffmenge entspricht. Unter Anwendung dieser Methode beobachtete ich, dafs Kohlenoxysulfid in Lösung sich so langsam zersetzt, dafs von 192 mg der Verbindung in einem Liter Lösung nach 48 Stunden noch nahezu 70 mg unverändert erhalten waren. Nach diesen Versuchen war ein Übersehen des Kohlenoxysulfids im Nenndorfer Quellwasser, falls es in irgend erheblicher Menge vorhanden war, ausgeschlossen. In dem Inhalationsraum wurde am 5. Mai ein Apparat aufgestellt, der dem in Fig. 2 dargestellten mit dem Unterschiede glich, dafs zwischen die beiden Flaschen, statt des mit Papierbäuschen gefüllten Rohres, ein sogenanntes Pettenkofer'sches, mit saurer Bleilösung gefülltes Rohr eingeschaltet und das Aspirieren durch einen Flaschenaspirator bewerkstelligt wurde (Fig. 3). Der

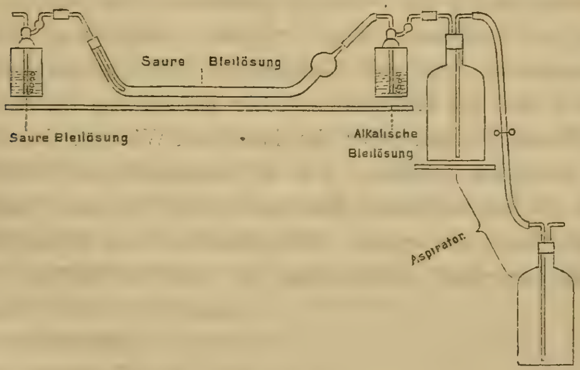


Fig. 3.

Versuch fiel negativ aus, trotzdem er sehr lange fortgesetzt wurde. Gleichzeitig mit diesem Versuch wurde der Schwefelwasserstoffgehalt des frisch geschöpften Wassers der Trinkquelle mit Jodlösung bestimmt, eine mit Glasstöpsel luftdicht verschliefsbare Flasche mit dem Wasser gefüllt und nach 5 Stunden der Schwefelwasserstoffgehalt dieses Wassers ermittelt. Es zeigte sich eine Abnahme, während bei irgend erheblichem Kohlenoxysulfidgehalte, durch die Zersetzung desselben, eine Zunahme hätte stattfinden müssen. Als am 12. Mai ausgeführte Titrationen des Gewölbequellwassers und des Trinkquellwassers vor dem Natronlaugenzusatz und nach diesem und folgendem Ansäuern in vielen Versuchen

stets denselben Jodverbrauch zeigten, war die Abwesenheit des Kohlenoxysulfids erwiesen und es erschien wahrscheinlich, dafs die besondere Wirkung des Inhalationsgases lediglich auf eine eigentümliche Mischung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zurückzuführen sei. Es wurde deshalb zunächst der Versuch gemacht, den Kohlensäure- und Schwefelwasserstoffgehalt der Inhalationsgase zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurde ein System von Absorptionsgefäfsen benutzt, wie es Fig. 3 veranschaulicht. Es enthielt die erste Flasche eine Lösung von arseniger Säure zur Aufnahme des Schwefelwasserstoffs, das Pettenkofer'sche Rohr und die zweite Flasche titriertes Barytwasser zur Bestimmung der Kohlensäure nach der Pettenkofer'schen Methode (Pettenkofer, Ann. Chem. Pharm., Suppl. II, 1863, p. 1). Das Aspirieren geschah mit Hilfe graduierter Aspiratorflaschen, mit einer Schnelligkeit von 5 l in der Stunde. Es wurden erhalten aus 18,5 l des Gases 21,09 mg Kohlensäure = 11,1 ccm bei 15° C. und 760 mm Barometerstand. Nach der Oxydation des bei dem Versuche gebildeten Schwefelarsens wurden nur 8 mg schwefelsaurer Baryt erhalten, entsprechend 0,801 ccm Schwefelwasserstoff. Für den Kubikmeter Inhalationsgas berechneten sich demnach 600 ccm Kohlensäure, aber nur 43 ccm Schwefelwasserstoff, eine Menge, die gegenüber der intensiven Wirkung des Gases auf Bleipapier unmöglich erschien. Um zu konstatieren, ob vielleicht bei Gegenwart von überschüssiger Kohlensäure oder bei sehr starker Verdünnung des Gases die arsenige Säure überhaupt als Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff unanwendbar sei, wurden folgende Versuche ausgeführt: Der Rauminhalt hohler, cylindrischer, beiderseits zu Kapillaren verengter Glaskörper wurde durch Auswägen mit Quecksilber von Verengung zu Verengung bestimmt (Fig. 4). Durch die Glaskörper wurde lange Zeit reiner, aus Schwefelantimon und Salzsäure dargestellter, gewaschener Schwefelwasserstoff geleitet. Nachdem sich das Gas dadurch als luftfrei erwiesen hatte, dafs ein aufgefangenes Quantum durch Bleilösung völlig absorbiert wurde, wurden mit der Stichflamme die kapillaren Verengungen, unter möglichster Vermeidung jeder Erwärmung des Glaskörpers, zugeschmolzen. Auf diese Weise

Glaskörper,
zur Füllung mit Schwefelwasserstoff
vorbereitet.

Fig. 4.

erhielt ich, unter Beobachtung von Temperatur und Barometerstand, genau bekannte Mengen reinen Schwefelwasserstoffs. Ein solches Schwefelwasserstoffrohr wurde in eine mit Luft gefüllte Flasche A von 5240 ccm Inhalt, die mit einem doppelt durchbohrten Kork (Fig. 5) und

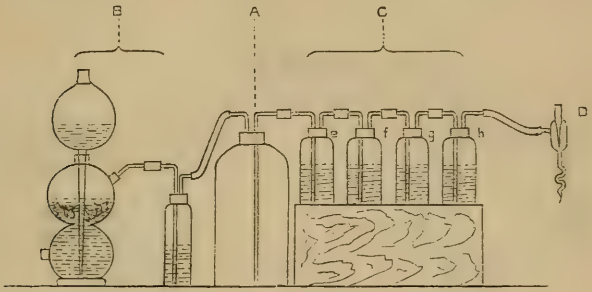


Fig. 5.

zwei rechtwinklig gebogenen Glasröhren versehen war, gebracht und darin zertrümmert, worauf die Flasche rasch einerseits mit dem Kohlensäureapparat B, andererseits mit dem Absorptionsapparat C verbunden wurde. Eine Wasserluftpumpe D unterstützte die Wirkung des Kohlensäureapparates, um den Druck der Wasch- und Absorptionsflüssigkeiten zu vermindern. Der Absorptionsapparat setzte sich aus 4 Gefäſsen zusammen. Zuerst 2 Flaschen e und f mit salzsaurer Lösung von arseniger Säure, hierauf eine Flasche mit Bromwasser g zur Aufnahme des etwa durch e und f unabsorbiert passierenden Schwefelwasserstoffs und endlich eine Flasche h mit Natronlauge. Letztere hatte nur den Zweck, aus g entweichende Bromdämpfe zurückzuhalten. Der Apparat arbeitete mit einer Schnelligkeit von etwa 3 l in der Stunde. Nach 5 Stunden wurde der Versuch unterbrochen, nach 24 Stunden die Menge des ausgeschiedenen Schwefelarsens bestimmt. Es wurden erhalten 21,3 mg Schwefelarsen, entsprechend 8,87 mg Schwefelwasserstoff, statt berechneter 8,84 mg. Hiermit war erwiesen, daſs die Kohlensäure der Absorption des Schwefelwasserstoffs durch arsenige Säure nicht hinderlich ist. Um auch den Einfluſs sehr groſser Verdünnung zu prüfen, wurde derselbe Versuch mit der Abänderung wiederholt, daſs hinter die Flasche A (Fig. 6) eine groſse lufterfüllte Flasche D eingeschaltet wurde, die ihrerseits wieder mit der Auſsenluft in Verbindung stand; auch

wurde in A nicht Kohlensäure, sondern feuchte Luft eingesogen, die durch die mit Bleizuckerlösung beschickte Flasche B von etwa vorhandenem Schwefelwasserstoff befreit wurde. Die in D direkt eintretende Luft wurde ebenfalls durch eine mit Bleizuckerlösung gefüllte Flasche C geleitet. Der Absorptionsapparat bestand aus 3 mit salzsaurer Lösung

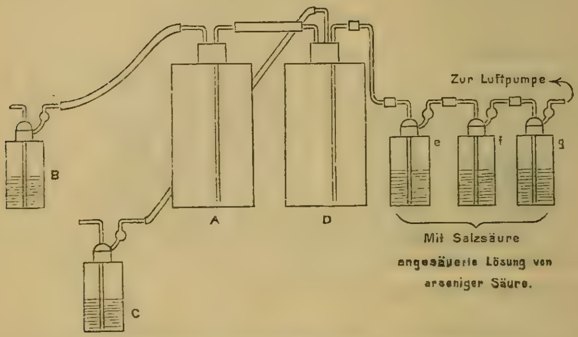


Fig. 6.

von arseniger Säure gefüllten Flaschen e, f, g. Die abgemessene Schwefelwasserstoffmenge wurde wie bei dem vorhergehenden Versuche in A eingeführt. Funktionierte die Wasserluftpumpe, so wurde durch B Luft angesogen, die den Schwefelwasserstoff allmählich nach D hinüberdrängte, da aber gleichzeitig durch C nach D Luft gesaugt wurde, so gelangte der Schwefelwasserstoff in höchst verdünntem Zustande in die Absorptionsapparate. Unter diesen für eine totale Absorption sehr ungünstigen, dagegen für eine partielle Oxydation des Schwefelwasserstoffs sehr günstigen Verhältnissen werden statt berechneter 17,2 mg Schwefelwasserstoff 14,3 mg wieder erhalten, eine Zahl, die beweist, dafs bei Anwendung der arsenigen Säure als Absorptionsmittel auch für Schwefelwasserstoff in sehr verdünntem Zustande angenäherte Werte erhalten werden. Auf Grund dieser Vorstudien wurden in Nenndorf am 19. und 20. Mai folgende Versuche ausgeführt: In dem kleinen Inhalationsraume wurde ein System von Absorptionsapparaten, bestehend aus 3 Flaschen mit salzsaurer Lösung von arseniger Säure, einem Pettenkofer'schen Rohr mit titriertem Barytwasser und einer Flasche mit titriertem Barytwasser, aufgestellt (Fig. 7). Der Absorptionsapparat stand durch einen Schlauch, welcher durch eine Durchbohrung des Thürpfostens

gezogen war, mit einer Experimentiergasuhr in Verbindung, von deren Gasauslaſs ein zweiter Schlauch nach einer Wasserluftpumpe führte, die durch die im Vorraum befindliche Douche gespeist wurde. Da letztere das Wasser aus demselben Reservoir erhält wie der Inhalationsspringbrunnen, so war ich sicher, daſs mit dem etwaigen Versiegen des

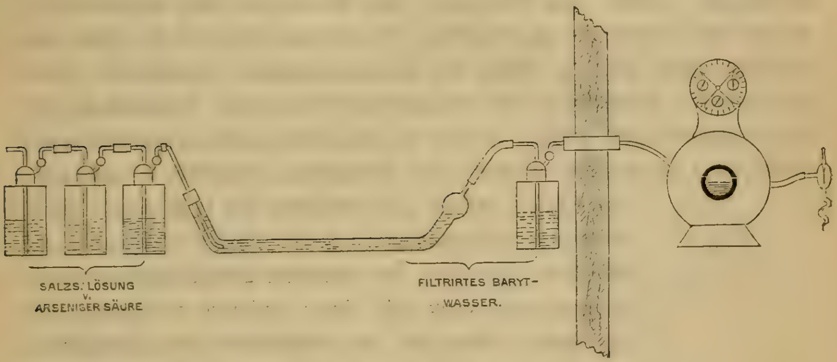


Fig. 7.

Springbrunnens auch der Stillstand des ganzen Apparates eintreten würde. Der Apparat arbeitete mit einer Schnelligkeit von etwa 5,6 l in der Stunde. Nachdem 56,5 l des Gases den Apparat passiert hatten, schaltete ich Barytrohr und -Flasche aus, um die Kohlensäure zu titrieren, lieſs aber dann noch 56,1 l Gas durch den Apparat gehen, um möglichst viel Schwefelarsen zu erhalten. Es wurden gefunden 50 mg Koklensäure und 12 mg Schwefelarsen, entsprechend einem Gehalte von 468 ccm Kohlensäure, aber nur 31 ccm Schwefelwasserstoff, in 1 cbm des Gases bei 20° und 753 mm Barometerstand. Trockenes Bleipapier wurde durch das Inhalationsgas in wenigen Minuten geschwärzt, eine Intensität der Schwefelmetallbildung, die nach Beobachtungen, welche gelegentlich im Laboratorium gemacht worden waren, nicht mit der geringen Schwefelwasserstoffmenge vereinbar erschien. Experimentell untersucht waren die Beziehungen zwischen der jeweiligen Färbung eines Bleipapieres und der Menge des Schwefelwasserstoffs in einem Gasgemisch jedoch nicht. Da eine derartige Untersuchung für die vorliegende Frage von Interesse erschien und zugleich die Möglichkeit vorlag, durch quantitative Versuche mit Bleipapier von ganz bestimmter Bereitung eine Farbenskala zu erhalten, die

eine wenigstens annähernde kolorimetrische Feststellung des Schwefelwasserstoffgehaltes einer Atemluft gestattete, so wurde eine Reihe derartiger Versuche angestellt. Das Bleipapier wurde in der Weise dargestellt, dafs man weifses Schreibpapier 10 Minuten lang auf 5proz. Bleizuckerlösung schwimmen liefs, dann abhob, den Überschufs der Lösung mit einem Glasstabe abstrich und das Papier zum Trocknen aufhängte. Nach dem Trocknen und Beseitigen der Abtropfkante wurde das Papier in quadratische Stücke von etwa 2 cm Seite geschnitten und diese in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Glase aufbewahrt. Glaskörper von bekanntem Volum, wie beschrieben, mit Schwefelwasserstoff gefüllt, wurden in eine mit feuchter schwefelwasserstofffreier Luft gefüllte Flasche von bekanntem Rauminhalt gebracht. Die Flasche wurde gut verkorkt, der Glaskörper durch Schütteln zertrümmert. Nach einiger Zeit, als die Mischung der Gase für vollendet gelten konnte, wurde der einfache Kork mit einem anderen vertauscht, der an einem Glasstabe ein Blättchen des Normalbleipapieres trug (Fig. 8). Nach genau 10 Minuten wurde das Papier durch ein anderes ersetzt, welches wieder 10 Minuten in der Flasche blieb. Es zeigte sich, dafs die beiden Papiere immer einander genau gleich gefärbt waren. Die Versuche ergaben, dafs die Färbung des angewandten Papieres innerhalb des Intervalles 0,0 bis 0,062 Volumprozent dem Schwefelwasserstoffgehalt proportional ist, darüber hinaus aber nicht mehr.

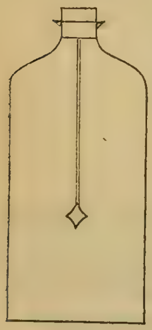


Fig. 8.

Die Papiere wurden völlig trocken verwandt, während die schwefelwasserstoffhaltige Luft mit Feuchtigkeit gesättigt wurde, um so dieselben Versuchsbedingungen zu erhalten, die in den Nenndorfer Inhalationsräumen gegeben waren. Eine Skala von fünf Farbentönen, entsprechend den Gehalten von

83 ccm Schwefelwasserstoff im Kubikmeter Luft
99 " " " " "
260 " " " " "
430 " " " " ".
620 " " " " "

war das Resultat der Versuche. Die Farbentöne wurden nach den Originalbleipapieren sofort in Aquarellfarbe übersetzt, um die Skala dauernd zu erhalten. Kolorimetrische Versuche unter Anwendung eines

Jodstärkepapieres, bei denen die Zeit der völligen Entfärbung beobachtet wurde, zeigten, dafs dieses Papier auch bei gröfseren Schwefelwasserstoffgehalten brauchbar sei, indes wurden dieselben nicht weiter verfolgt, da die Handhabung des Jodstärkepapieres gröfsere technische Schwierigkeiten bot und aufserdem die Bleipapierskala für die Nenndorfer Verhältnisse völlig ausreichen mufste. Am 9. Juni wurden kolorimetrische Versuche im Isolierinhalationsraume angestellt. Das Bleipapier zeigte einen Gehalt von ca. 260 ccm Schwefelwasserstoff im Kubikmeter Luft an, eine Bestätigung der Vermutung, dafs, aufser dem durch arsenige Säure bestimmbaren Schwefelwasserstoff, noch eine andere gegen Bleipapier wirksame Schwefelverbindung vorhanden sein müsse.

Um diese Schwefelverbindung mit Sicherheit zu fassen und womöglich ihrer Menge nach zu bestimmen, wurde der nebenstehend skizzierte Apparat aufgestellt (Fig. 9). In dem Isolierinhalationsraume, dessen Fenster schwarz verhangen war, wurden die Absorptionsapparate A und B aufgestellt. Durch Glasstücke C, D und E, von denen D den Thürpfosten durchsetzte, standen diese Absorptionsapparate mit dem Rohr F aus böhmischem Glase und den angefügten Absorptionsapparaten H, I, K in Verbindung. Von letzteren führte ein Schlauch

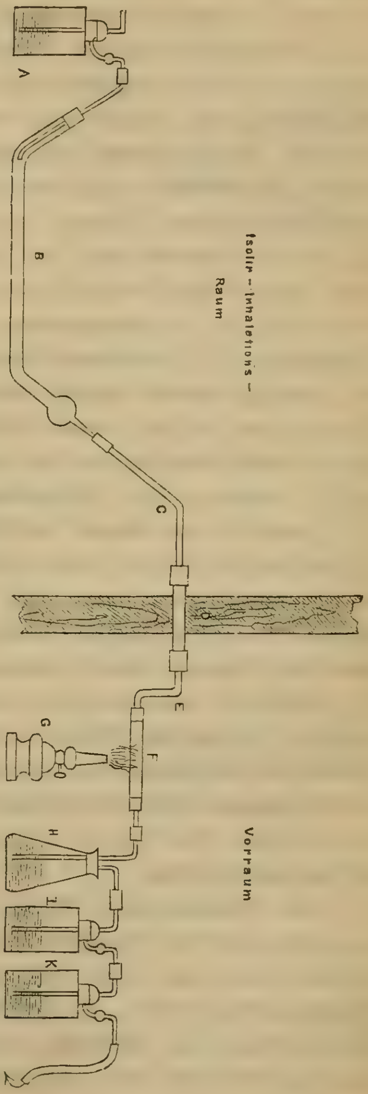


Fig. 9.

nach dem Gaseinlafs der Experimentiergasuhr, deren Gasauslafs ein zweiter Schlauch mit der Wasserluftpumpe verband. A und B enthielten zusammen 250 ccm Jodlösung mit einem Gehalt von 0,4716 mg Jod in 1 ccm, F war mit platiniertem Asbest, H und I mit Bromwasser, K mit Natronlauge beschickt. Eine kräftige Weingeistlampe hielt den platinierten Asbest während des Versuches im Glühen. Mit einer Schnelligkeit von 4 l in der Stunde wurden 29 l Inhalationsgas aspiriert. Barometerstand 751 mm, Thermometer 20°. Nach Beendigung des Versuches ergab sich, dafs 45,86 mg Jod durch die gesuchte Schwefelverbindung gebunden waren. Die vereinigten Flüssigkeiten aus H und I lieferten nur 5 mg schwefelsauren Baryt. Rechnet man beide Zahlen versuchsweise auf Schwefelwasserstoff um, so ergibt sich der Gehalt des Inhalationsgases an Schwefelwasserstoff zu 160 ccm im Kubikmeter, d. h. mindestens viermal so hoch, als die Bestimmungen mit arseniger Säure ergeben hatten. Eine Wiederholung desselben Versuches am 16. Juni, bei der das Glührohr fortgelassen, die Jodlösung aber auf zwei Flaschen und das lange Absorptionsrohr verteilt wurde, ergab, nachdem 34 l Inhalationsgas mit einer Schnelligkeit von nicht ganz 5 l pro Stunde bei 15,6° und 750 mm Barometerstand aspiriert worden waren, einen Jodverbrauch von 55,84 mg Jod und 3,6 mg schwefelsauren Baryt, oder, auf Schwefelwasserstoff umgerechnet, 155 ccm dieses Gases pro Kubikmeter. Durch die angeführten Versuche waren nun folgende Gesichtspunkte für die Beurteilung der Natur der im Nenndorfer Inhalationsgase vorhandenen Schwefelverbindung gewonnen: Der fragliche Körper ist weder Kohlenoxysulfid noch Schwefelwasserstoff. Bleizucker und arsenige Säure zerlegen ihn unter Bildung der betreffenden Schwefelverbindung, die arsenige Säure jedoch nur unvollständig. Die Schwefelverbindung wird von Jodlösung völlig absorbiert und zersetzt.

Diese Betrachtungen führten direkt zu der Annahme, dafs im Inhalationsgase von Nenndorf Oxydationsprodukte des Schwefels vorhanden seien, und zwar entweder unterschweflige Säure oder die Polythionsäuren. Die experimentelle Bestätigung wurde durch die Untersuchung der Produkte gegeben, die bei dem Zerstäuben von konzentriertem Schwefelwasserstoffwasser mit Hilfe eines Glaszerstäubers erhalten wurden. Zu den Versuchen diente der Apparat Fig. 10. In eine mit Tubulus versehene Flasche A wurde ein rechtwinklig gebogenes weites Rohr B eingesetzt und die Flasche so

weit mit konzentriertem Schwefelwasserstoffwasser gefüllt, dafs der freie Schenkel von B fast ganz davon erfüllt war. In den freien Schenkel von B tauchte der Glaszerstäuber C, der durch einen Dampfstrahl aus dem Papinschen Topfe D angeblasen wurde. Es zeigte sich nun, dafs das verstäubte Schwefelwasserstoffwasser bereits in $^2/_3$ m Entfernung von der Ausströmungsöffnung den eigentümlichen Geruch der Nenndorfer Inhalationsgase besafs und Bleipapier schwärzte. Wurde dem Staubstrahle eine Schale E entgegengestellt, so sammelte sich in derselben eine geruchlose Flüssigkeit, welche die Reaktionen der unterschwefligen Säure zeigte:

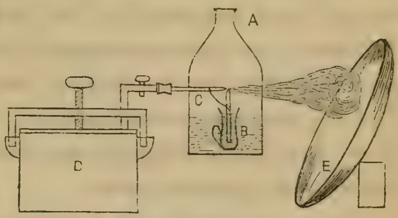


Fig. 10.

Bleilösungen wurden weifs gefällt, bei anhaltendem Kochen bräunte sich der Niederschlag;

Silberlösung wurde weifs gefällt, die Fällung wurde rasch braun;

Zink und Salzsäure entwickelten mit der Flüssigkeit Schwefelwasserstoff.

Die Reaktionen der Flüssigkeit sind schwach, da die Verdünnung eine grofse ist, fügt man aber zu der Flüssigkeit, die schwefelwasserstofffrei ist, Ammoniak, so kann man stark konzentrieren und die Reaktionen kräftig erhalten. Die Oxydation beim Verstäuben in der angegebenen Weise ist so stark, dafs aus 5proz. Schwefelammonium auf 1 m Entfernung vollständig schwefelammonfreies unterschwefligsaures Ammon erhalten wird.

Die Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu unterschwefliger Säure scheint abhängig zu sein von der gleichzeitigen Anwesenheit vielen fein verteilten Wassers, ein Umstand, der vielleicht darin seine Erklärung findet, dafs bei starker Verdunstung von Wasser immer das kräftig wirkende Wasserstoffhyperoxyd gebildet wird. Schwefelwasserstoffgas, selbst in feuchtem Zustande, wird nur äufserst langsam oxydiert; der Geruch eines Gemenges von sehr wenig Schwefelwasserstoff mit viel feuchter Luft hält sich tagelang. Andererseits zeigt altes Schwefelwasserstoffwasser wohl einen geringen Schwefelsäuregehalt, aber nicht die Reaktionen der unterschwefligen Säure.

Am 11. Juli wurde im Isolierinhalationsraume des Bades Nenndorf 3 Stunden lang Inhalationsgas durch destilliertes Wasser aspiriert. Das Wasser erwies sich dann schwefelwasserstofffrei, dagegen zeigte es die Reaktionen der unterschwefligen Säure. Es wurde mit etwas Ammoniak versetzt und eingeengt. Die konzentrierte Flüssigkeit gab die Reaktionen der unterschwefligen Säure sehr deutlich; daneben war auch etwas Schwefelsäure nachweisbar, was sich daraus erklärt, dafs bei dem Hindurchleiten des Inhalationsgases durch Wasser die unterschweflige Säure zum Teil in Schwefel und schweflige Säure zerlegt, letztere aber weiter oxydiert worden war.

Nach den angeführten Versuchen darf wohl nicht mehr bezweifelt werden, dafs die wesentliche Schwefelverbindung der Nenndorfer Inhalationsgase die unterschweflige Säure ist. Die oben gefundenen analytischen Resultate sind dann dahin umzurechnen, dafs pro Kubikmeter Inhalationsgas eine Menge unterschwefliger Säure vorhanden war, die 888 mg Schwefel entspricht. Die Zahl ist nicht genau und nicht allgemein giltig, denn unter den früher angegebenen Verhältnissen wird ein Anwachsen des Schwefelgehaltes der Luft von Minute zu Minute eintreten müssen, so lange Thür und Fenster geschlossen sind, da dann der Verlust durch Entweichen klein bleibt, dagegen mufs ein Sinken des Schwefelgehaltes eintreten, wenn die Thür häufig geöffnet wird. Die gefundene Zahl ist auch deshalb nicht genau, weil sich die Ausführung der Bestimmung über viele Stunden erstreckt und auf diese Weise die Zahl nicht die am Schlusse des Versuchs vorhandene Schwefelmenge, sondern die mittlere Schwefelmenge während der Dauer des Versuchs angibt. In der That ist die genaue Bestimmung der jeweiligen Schwefelmenge in den Inhalationsräumen praktisch unmöglich und auch bedeutungslos, da diese Schwefelmenge abhängig ist von dem mehr oder weniger häufigen Öffnen der Thür seitens der Patienten.

Das Endergebnis obiger Untersuchung ist folgendes:

Die wirksame Schwefelverbindung des Nenndorfer Quellwassers ist der Schwefelwassserstoff. Wird das Wasser in fein verteiltem Zustande mit der atmosphärischen Luft in Berührung gebracht, so wird der Schwefelwasserstoff ausgetrieben und zu unterschwefliger Säure oxydiert. Diese Umwandlung des Schwefelwasserstoffs macht es möglich, dafs dem Körper durch die Lunge grofse Mengen einer Schwefelverbindung ohne schädliche Nebenwirkung zugeführt werden können.

Vorstehende Untersuchung wurde auf Veranlassung der königlichen Regierung zu Kassel ausgeführt. Ich erfülle eine angenehme Pflicht, wenn ich an dieser Stelle der Verwaltung des Bades Nenndorf, insbesondere Herrn Sanitätsrat Dr. Rigler, meinen Dank für die mir gewordene Unterstützung bei meinen Arbeiten ausspreche.

Pharmacie bei den alten Kulturvölkern.

Von Apotheker Dr. Berendes in Goslar a. Harz.

III. Die Pharmacie bei den Juden.

(Schlufs.)

Als Gifte bezeichnet der Talmud „Rosch“ und „Chema“, beide haben die allgemeine Bedeutung „Gift“; indes kommt der Ausdruck „Rosch“ auch für eine Giftpflanze vor, die auf Äckern wächst und bitter schmeckt.[1]) Welche Pflanze gemeint sei, ist schwer zu bestimmen; einige wollen eine Schierlingsart darunter verstehen; nach der Stelle bei Osias sollte man, gestützt auf die Interpretation der Vulgata Lolium temulentum, den Taumellolch dafür halten.

Wermut (Lanah), Artemisia absinth., L., scheint der Hebräer wegen seines aufserordentlich bitteren Geschmacks für giftig gehalten zu haben, wie sie bei ihrer Vorliebe für Süfsigkeiten alles Bittere für schädlich hielten. Übrigens wird auch in neuerer Zeit der Ansicht Raum gegeben, dafs der Wermut in gröfseren Gaben nachteilige Wirkung ausübe. Auch wäre es möglich, dafs „Lanah“ die Artemisia contra Vahl. gewesen ist, in welchem Falle die giftigen Erscheinungen auf der Wirkung des darin enthaltenen Santonin beruhten. Hierfür dürfte eine Bestätigung in dem gefunden werden, was Plinius über Absinthium sagt: Absinthi genera plura sunt: Santonicum appellatur e Galliae civitate etc.[2])

Koloquinte (Pakuant), Cucumis Colocynth., stand aus demselben Grunde im Verdachte der Giftigkeit;[3]) übrigens kann dieselbe wegen ihrer äufserst drastischen Wirkung leicht gefährlich werden.

„Son, Sonin“, ausgearteter Weizen von schwarzer Farbe und bitterem Geschmack; der Genufs desselben soll nicht allein berauschend, sondern

---

[1]) V. Mos. 29, 18. Osias 10, 4.
[2]) Plin. hist. nat. XXVII, 6 (28).
[3]) II. Kön. 4, 39.

auch oft tödlich sein. Dieses Gift dürfte wohl nichts anderes sein, als der bekannte Getreidepilz Claviceps purpurea, der das Secale cornutum liefert und bei uns meist auf dem Roggen, weniger auf dem Weizen vorkommt.

„Boscha, Boschim“, wird von einigen Erklärern des Talmud für Aconitum Napellus gehalten, welches in Weinbergen (schattigen Orten) wuchs und eine Höhe von 10 Fufs erreichte.[1])

Auripigment, gelber Arsenik (Sam).

Für Schlangengift findet sich ein besonderer Ausdruck: Chemat Teninim.[2])

Als Gegengifte werden angeführt ein Trank „Abungar“ und der Gebrauch von Mehl.[3])

Was unter der Bezeichnung „Abungar“, אבנגר, zu verstehen sei, ist nicht zu ermitteln, da das Wort von dem Lexikographen nicht weiter erklärt, sondern nur angegeben wird, dafs sein Hauptbestandteil Abungar gewesen sei. Wunderbar will entweder Akungar, אכנגר, tropisch für Rose oder Lorbeer, oder, mit Weglassung des א, Bungar, בנגר, arabisch für fruchttragenden Lorbeer, lesen; letzteren beschreibt Plinius.[4])

Dem Mehl wurde die Eigenschaft beigelegt, Giften, welche den Speisen zugemischt waren, ihre Wirkung zu nehmen.[5])

Gegen Schlangenbifs diente die Leibesfrucht einer weifsen, gesunden Eselin,[6]) oder man legte zerdrückte Mücken auf die wunde Stelle und gab dem Kranken Kresse ein.[7]) Gegen genossenes Schlangengift wurden fünf Lorbeeren (nach Raschi Rosen) und fünf Becher Bier bis zu einem Mäfslein eingekocht und dem Kranken gereicht.[8]) Ebenso wird dagegen die Kardendistel (Dipsacus) empfohlen, ferner ein Mafs starken (unverdünnten) Weines.

Wie es den Juden vorgeschrieben war, nichts zu verrichten, keine Arbeit zu beginnen, ohne das verordnete Gebet zu sprechen, so schreibt auch der Talmud bei allen, selbst den geringsten Kuren den Spruch

---

1) Jes. 5, 2 u. 4.
2) V. Mos. 32, 32.
3) II. Kön. 4, 41.
4) Plin. hist. nat. XXIV, 59.
5) II. Kön. 4, 39 u. ff.
6) Tr. Sabb. 109 b.
7) ibid. 77.
8) Tr. Sabb. 109 b.

vor: „Schejeche esek seh li lirfuah“ (dafs der Herr die Medikamente zum Heile segnen möge).

Die alten hebräischen Ärzte bereiteten ihre Arzeneien selbst und wandten sie auch selbst an; der Ausdruck „Apotheker“, welchen der Übersetzer und Interpret der Vulgata bei Jesus Sirach 38, 7 gebraucht, heifst in der Ursprache, in welcher das Buch um das Jahr 180 v. Chr. verfafst ist, in der griechischen, *μύρεψος*, Salbenbereiter, und ist gleichbedeutend mit „Rokeach“ an anderen Stellen, so bei II. Mos. 30, 35 und Hohel. 3, 6. Sie rechneten das Bereiten der Salben und Mischen der Arzeneien unter die niederen Beschäftigungen und überliefsen diese Arbeiten nicht selten ihren Dienern und Dienerinnen; denn I. Sam. 8, 13 heifst es: „Und eure Töchter wird er (der König) zu Salbenmischerinnen, Köchinnen und Bäckerinnen machen“. Diese Stelle berechtigt daher durchaus nicht zu dem Schlufs, dafs auch weibliche Individuen sich mit der Arzeneikunde beschäftigt haben.

Die mosaischen Gesetze sowie die Vorschriften des Talmud wollten, dafs die Gefäfse und Geräte nur dem einen Zwecke dienten, dem sie ursprünglich bestimmt waren;[1]) wurden sie zu anderen Verrichtungen gebraucht, so waren sie für ihre eigentliche Bestimmung unrein (pasul) und mufsten entweder einer Reinigung unterworfen (hölzerne und metallene) oder vernichtet werden (irdene). Ebenso durften am Sabbath nur die allernotwendigsten Arbeiten geschehen.[2]) Um nun einesteils den Gesetzen der Reinigkeit zu genügen, anderenteils bei plötzlich eintretenden Krankheitsfällen nicht in Verlegenheit zu kommen, hatten die israelitischen Ärzte für ihren Gebrauch eigene Lokale, Geräte etc. So erwähnt die Bibel schon eine Privat- (Haus-) Apotheke (Bes Nechaus),[3]) „wo die kostbaren Medikamente bereitet wurden“; die Bereitungskunst selbst heifst „Maaseh rokeach“, neben dem Salbenmischer nennt sie ferner einen Gewürzhändler (Rochal).[4])

Die Medikamente bestanden zum gröfsten Teil aus einfachen Mitteln, und zwar dem Pflanzenreiche angehörig, von denen die meisten einheimisch entweder wild wuchsen und eingesammelt wurden, oder dieselben wurden in besonders angelegten Gewürzgärten oder Gewürz-

---

[1]) vgl. Talmud Mischnah I, Schfüth 5, M. 9.

[2]) vgl. Talmud Mischnah II, Schabb. 10, M. 1; 14, M. 3, a. a. O. Schfüth 8, M. 6; VI, Tschoroth. Talim.

[3]) II. Kön. 20, 13. Jes. 39, 2.

[4]) Hohel. 3, 6.

bergen (Har hamaur, Hare besomim) und in getrennten Beeten (Arugas habausem) gezogen.[1])

Auf ihren Gängen führten die Ärzte ein Besteck (Theka, Thik oder Throntek) bei sich, in dem neben Heilmitteln auch einige chirurgische Instrumente sich befanden, so das Messer (Macheleth oder Sakin), womit sie die Operation der Beschneidung und des Bauchschnittes ausführten, ebenso ein kleineres Messerchen (Jomel), das denselben Zwecken diente, eine Schere (Taar oder Mora), womit das Haar der Aussätzigen geschoren wurde, die „Kesilta", eine Lanzette, welche beim Aderlafs gebräuchlich war, und eine Riechflasche (Palaiton). Auch durften die notwendigsten Requisiten zum Anlegen eines Verbandes darin nicht fehlen, so eine Binde (Hiduk), Lappen (Semartat) als Notverbände, weiche Baumwolle, Charpie (Moch) und Schwamm (Sevog).

Aufserdem hatten sie einen Apothekerkorb (Teni schel Raufim) und ein kastenähnliches Gefäfs (Migdal schel Raufim); beide waren gewöhnlich aus Metall gefertigt und mit einem festen, steifen Deckel versehen, der so eingerichtet war, dafs man bequem Medikamente darauf legen und Pflaster darauf streichen konnte. Sie dienten zum Aufbewahren der Arzeneien und zum Austragen[2]) derselben; wahrscheinlich auch wurden sie benutzt, um an öffentlichen Plätzen bei besonderer Gelegenheit Arzeneien darauf auszubreiten und feil zu halten.[3]) Zum Einnehmen bediente man sich eines Arzeneilöffels aus Bein (Tarawad schel Raufim).[4])

Die Formen, unter denen die Medikamente zubereitet und den Kranken gereicht wurden, waren:

1. Der Aufgufs, Infusum, wobei der Talmud einen wesentlichen Unterschied macht zwischen einem aus frischen (feuchten) und trockenen Substanzen bereiteten Aufgufs.

2. Die Abkochung, Dekokt (Salko, Schekoin). Die Kräuter wurden in besonderen Kesseln und Apparaten (Melior und Antichi) gekocht und die Flüssigkeit mittels eines Seihers (Masnaneth) koliert.

---

[1]) Hohel. 4, 6; 8, 14.
[2]) Talmud Mischnah II, Schabbath 8, M. 1; 10, M. 1.
[3]) Talmud Mischnah VI, Telium 12, M. 3.
[4]) ibid. II, Schabbath 8, M. 6.

3. Die Essenz (Izra) und Liquor (Seref). Beide wurden meist durch Ausziehen von Kräutern mittels Wein dargestellt. Zum Einfüllen derselben in die Aufbewahrungsgefäfse bedienten sie sich eines Trichters (Maspach oder Arpichas).

4. Tränkchen, Mixtur (Schikuj, Maschkeh).

5. Latwerge (Chamalti), sie bestand aus gepulverten Kräutern (Substanzen), Öl und Honig.

6. Pulver, von denen es drei verschiedene Arten gab: a) Staubpulver (Acokas rochel); dasselbe wurde in einem steinernen Mörser (Maktescheth) fein gestofsen und gerieben und dann durch ein Staubsieb (Napha) geschlagen, b) Räucherwerk, species (Kataures), c) Streupulver (Masaur). Während des Reibens und Mischens wurden die Worte: „Harik hatif, hatif harik“ (Reibe fein), fortwährend gerufen, weil der Schall dieser Worte auf die Spezies einen guten Einflufs haben sollte und das Reiben dadurch gefördert würde.

7. Umschlag, Cataplasma (Malagma), dasselbe wurde durch Kauen von Getreide oder Feigen bereitet.[1])

8. Salbe, welche je nach ihrer Konsistenz „Tachboasches“, unguentum (dickflüfsig), oder „Mischho“, linimentum (dünnflüfsig), hiefs. Beide bestanden gewöhnlich aus Balsam und Öl, mit oder ohne Zusatz von Tierfett und Wachs. Eine aus frischem Myrrhensaft und Baumöl bereitete Salbe hiefs „stacton“,[2]) eine andere, die aus verschiedenen Blättern und Gewürzen bestand, „Foliaton“, „Paljatin“ (unguentum mulierum Romanorum ex foliis Malabathri (Talmud Mischnah II, Schabbath 6, M. 3). Auch wurden Wurzeln oder sonstige Substanzen mit Öl ausgezogen und dieser Auszug zu Heilzwecken angewandt; ein solcher, „Nascha“ (Salamanderöl) genannt, diente dazu, die Haare am Körper zu vertreiben, ein anderer hiefs „Schemen Akrin“ (Wurzelöl). Die feinste und am meisten geschätzte Salbe war die Nardensalbe, welche aus Indien bezogen wurde; doch war sie nach Plinius' Angabe oft durch Beimischung anderer aromatischer Pflanzen verfälscht.[3]) Auch

---

[1]) Talmud Mischnah II, Schabbath 19, M. 2; Pesachim 2, M. 7; Telim 28, M. 3. Nach Rambam und R. Bartenora soll Malagma oder Malugmah von „Male lugmah“ (Mundvoll) hergeleitet werden, weil man soviel Weizen oder Feigen zu kauen pflege und auf die Wunde lege. Vgl. Talmud Mischnah V, Schfüth 8, M. 1 Anm.; II. Kön. 20, 7; Jes. 38, 21.

[2]) Plin. hist. nat. XIII, 2.

[3]) Plin. l. c. XII, 26.

wurde zum Verbinden der Wunden eine Mischung von Öl und Wein angewandt.[1])

9. Pflaster (Ispelanit), aus Öl, Wachs und Harz bestehend, wurde, wie die Salbe, in einem Kessel (Mecham) oder einer Pfanne (Barsach) über dem Feuer bereitet und zum Gebrauch auf Lappen oder Leder (Semartut) gestrichen. „Samter“ war ein solches Pflaster, dem andere Substanzen beigemischt waren. Ein gröfstenteils aus Pech oder Harz bestehendes Pflaster, welches als Klebepflaster diente, hiefs „Rotich“.

10. Collyrium (Kilor), hauptsächlich Augenarzeneien sowohl in flüfsiger als salbenartiger Konsistenz und von verschiedener Farbe.

Auch eine eigentümliche Methode führt der Talmud an,[2]) um Augenmittel anzuwenden, nämlich durch blofse Ausdünstung, ohne jede unmittelbare Applikation. Samuel Jarchinae war Rabbi's Leibarzt. Einst litt Rabbi an einer Augenkrankheit; da wollte Samuel ihm ein Medikament in die Augen einstreichen, jener aber schlug es aus, weil es ihm unbequem erschien. Auch das Anraten, ihm dieses Medikament in Form einer Salbe zu reichen, schlug er aus demselben Grunde aus. Da that Samuel die Medikamente in ein hohles Rohr, legte ihm dieses ins Bett unter das Kopfkissen, — und er genas. (Wunderbar I, S. 118, IV, 30.)[3])

Als besondere im Talmud vorkommende Arzeneiformen müssen noch erwähnt werden:

1. „Aphiktepison“, Brechmixtur, ein aus verschiedenen Substanzen zubereiteter Trank.

2. Ein Purgiermittel. Da die Israeliten beide Mittel fast nur diätetisch oder als Präservative anwandten, haben sie unter diesen ihre Stelle gefunden.

3. „Sumo deschinso“, Schlaftrunk; derselbe hatte eine betäubende Eigenschaft und wurde als Anästheticum besonders bei Operationen angewandt, um den Kranken unempfindlich zu machen.

4. „Sumo Derafzoso“, Abortivmittel; auch bedienten sie sich des Crocus und Mentha Pulegium zu demselben Zwecke.

5. „Sumo Dekro“, Entfruchtungsmittel, wodurch eine definitive Unfruchtbarkeit bewirkt wurde. Obgleich beide Mittel bei den Israeliten

---

[1]) Luc. 10, 34. Talmud Mischnah II, Schabbath 14, M. 4.

[2]) Tr. Baba Mezia 85.

[3]) Räucherungen (Mugmar), wozu sie die Aromata (Asparkamin) verwandten.

strenge verboten waren, scheinen sie doch in Gebrauch gewesen zu sein; wahrscheinlich fanden sie durch die Römer Eingang, wo sie zur Zeit der Sittenverderbnis sehr allgemein waren, teils um sich der Wollust unausgesetzt hingeben zu können, teils um die Schönheit der Frauen lange zu erhalten.

Das vorzüglich ausgebildete Mafs- und Gewichtssystem der Israeliten ist, wie schon früher angegeben, den Babyloniern entlehnt. Wenngleich die in der Bibel und dem Talmud vorkommenden Mafse und Gewichte nicht ausdrücklich als medizinische bezeichnet sind, so können wir doch mit grofser Berechtigung annehmen, dafs sie — besonders die kleineren — ihres geringen Umfanges und Gehaltes wegen dem medizinischen Gebrauche gedient haben. Die im Talmud erwähnten werden grofsenteils schon als wirklich in der Medizin gebräuchlich angeführt. Am häufigsten kommen die weniger bestimmten, auf das Augen- und Griffmafs berechneten, Ausdrücke vor.

I. Mafse für Flüssigkeiten.

1. „Log“. Es enthält den zwölften Teil eines Hin = $^1/_{72}$ Bath. Nach Rambam[1]) fafst ein Log 4 Quadratzoll und in der Höhe zwei Siebenzehnteile eines Zolles, also $43^1/_5$ Kubikzoll, ungefähr so viel, als 6 mittlere Hühnereischalen[2]) enthalten, deren jede gefüllt $17^1/_3$ ägyptische Drachmen wiegt (die Drachme wird zu 61 Gerstenkörnern gerechnet). Ein Log würde nach unserem Gewicht ungefähr 250 g ausmachen.
2. „Chazi-Log“, ein Halblog, enthält also den 24. Teil eines Hin.[3])
3. „Rebi'ta“, Viertellog; dieses kommt häufig in der Heilkunde vor.
4. „Antel“ oder „Natla“, hat denselben Inhalt wie das vorige, ebenso
5. „Anpak“.[4])
6. „Schminith“, ein Achtellog.
7. „Barsina“, bedeutet $^1/_{32}$ Log.
8. „Kartob“, $^1/_{64}$ Log.
9. „Kaph“ oder „Tarawad“, Medizinlöffel, „Tarawad schel Raufim“.
10. „Male lugmah“, Mundvoll, eine öfter vorkommende Bezeichnung.
11. „Tipa“ oder „Netupita“, Tropfen.

---

1) Talmud Mischnah I, Peah 8, M. 5 Anm.
2) ibid. VI, Telim 17, M. 5.
3) ibid. I, Peah 8, M. 5.
4) ibid. M. 7.

12. „Kosa“, „Kofs“ oder „Kosim“, Krüglein, Becher.[1])
13. „Kithun“, Flasche.
14. „Pach“, Ölkrug.
15. „A'tin“, Milchkrug.

II. Mafse für trockene Dinge.

1. „Kab“ oder „Kaf“, ist gleich vier Log. Sechs Kab machen ein „Seah“ und drei Seah ein „Ephah“ aus; ein Kab entspricht also etwa unserem Kilogramm.

2. „Kpisa“, ein talmudisches Mafs von $^{3}/_{4}$ Kab.

3. „Roba-hakali“, ein Viertelkab, also gleich einem Log.

4. „Tuman“, ein Mäfslein gleich einem Achtelkab oder dem Inhalte von 3 Eierschalen.

5. „Ukla“, ein Mäfslein von ungefähr $1^{1}/_{5}$ Eierschalen.

6. „Grib“, ein Mäfslein von nicht bestimmtem Inhalte.

7. Kaijissa“, ein Mafs, welches so viel ist, als ein grofser medizinischer hölzerner Löffel fafst. Eine Kaijissa Mehl wird gewöhnlich zu einer Unze, 30 g, gerechnet.

8. „Kaph“ oder „Tarwad“, siehe oben.

9. „Melo Logma“ oder „Male lugmah“, siehe oben.

10. „Melo Chophnaijin“, beide Hände voll.[2])

11. „Komaz“, talmudisch „Buna“ oder „Kuna“, so viel als in einer offenen Hand gehäuft werden kann; auch bedeutet Komaz so viel als man mit drei Fingern fassen kann, während die andere Bezeichnung „Buna“ für Manipulum genommen wird.

12. „Melo he ezwaus“, so viel als mit den fünf Fingern gegriffen werden kann.

13. „Koret“, Korn, Stückchen.

14. „K'sajitt“, so grofs als eine mittelmäfsige Olive.

15. „K'beza“, ein Hühnerei grofs.[3])

---

[1]) Talmud Mischnah VI, Telim 4, M. 3.

[2]) II. Mos. 9, 8. Talmud Mischnah VI, Telim 17, M. 11.

[3]) Um dieses Mafs festzusetzen, bestimmt der Talmud (Mischnah IV, Telim 17, M. 6): Man nehme das gröfste und kleinste Ei, so man haben könne, lege sie in einen vollen Becher Wasser und teile alsdann das herausgeflossene Wasser in zwei Teile, so hat man das Mafs eines mittelmäfsigen Eies. Dagegen sagt Rabbi Jose: Man läfst es lieber aufs Gesicht ankommen.

16. „K'issar", so grofs als ein Issar (Münze).

17. „K'amgusa", eine Nufs grofs.

18. „K'pol", eine Bohne grofs (hier meint der Talmud die ägyptische Bohne).

19. „K'adasa", eine Linse grofs.

20. „K'seora", so grofs als ein Gerstenkorn.[1]

21. „K'chardel", ein Senfkorn grofs.

III. Gewichte.

1. „Mare" (Minah), wog 100 Silberdinars, nach den meisten Exegeten gleich 25 biblischen Sekeln. (Nach unserem Gewicht würde dieses etwa $12^1/_2$ Unzen oder 375 Gramm ausmachen.)[2]

2. „Litra" (Pfund), gleich 12 Unzen oder 360 Gramm.

3. „Sela" (biblisches Sekel), bestand aus 20 Geras oder 4 Denarios gleich 15 Gramm.

4. „Schekel" (talmudisches Sekel), gleich einem halben biblischen Sekel oder 10 Geras (Heller).

5. „Sus" (Silberdinar), ein biblisches Viertelsekel, „Rebi Schekel", wog ursprünglich 80 Gerstenkörner, etwa 4 Gramm.[3]

6. „Drachmon" (Drachme), eine Geldmünze, aus einem Viertelsekel biblisch bestehend, wog etwa 24 Gerstenkörner, war der achte Teil einer Unze.

7. „Ukia oder Uncia" (Unze).

8. „Gera" (Gran), gleich $^1/_{20}$ biblischem Sekel, wog 16 Gerstenkörner.

9. „Gramos" (Skrupel), der 24. Teil einer Unze.

10. „Pundion", ein Gewicht von 8 Gerstenkörnern, auch ein Wertstück.[4]

11. „Isas", ein halbes Pundion, also ein Gewicht von 4 Gerstenkörnern.

12. „Pruta" („Pruta schel Kesef"), wog ein halbes Gerstenkorn Silber.

---

[1]) Talmud Mischnah IV, Telim 17, M. 6: „so grofs als das Gerstenkorn, so in der Wüste wächst".

[2]) Talmud Mischnah I, Peah 8, M. 5.

[3]) ibid. 8, M. 8.

[4]) ibid. 8, M. 7.

Diese Maße und Gewichte waren aber nicht zu allen Zeiten und in allen Gegenden dieselben; ich erinnere hier an das biblische und talmudische Sekel; ebenso ist die Meinung der Kommentatoren über „Kpisa" nicht übereinstimmend; auch finden sich für die „Minah" dreierlei Arten, nämlich zu 15, 20 und 25 Sekeln.[1]) Der Talmud selbst nimmt zweierlei Maß an, das kleine (das Maß in der Wüste) und das große (das in Jerusalem). Einige Dinge werden nach dem kleinen Maß gemessen. Die Maße von feuchten und trockenen Sachen sind dem italischen Maß gleich, welches einerlei ist mit dem Maß in der Wüste, zu Moses Zeiten. Andere sagen, es werde alles berechnet nach dem Maß, wie der Mensch sei, ob groß oder klein, wenn es heiße, eine Hand voll oder beide Hände voll.[2])

„Einige Dinge werden nach dem großen Maß gemessen. Ein Tarwad voll von dem Moder eines Todten ist zu berechnen nach dem großen Tarwad der Ärzte, welcher zwei Handvoll ausmacht."[3])

Schließlich sei hier noch erwähnt, daß der Talmud auch schon diejenigen verurteilt, welche Wagebalken führen mit Höhlungen darin, die mit Quecksilber ausgefüllt würden; im Wägen neigten sie den Balken so, daß das Metall gegen die ausgewogene Ware zu liefe und dieselbe schwerer mache.[4])

§ 48. Die sympathetischen Mittel.

Die sympathetischen Mittel hatten im Altertum überhaupt, bei den Hebräern aber besonders, eine zu große Bedeutung, als daß sie nicht ihre berechtigte Stelle finden sollten. Dieses um so mehr, als eine Reihe namhafter Schriftsteller in unverkennbarer Weise den sympathetischen Mitteln das Wort reden, namentlich sich für berechtigt halten, anzunehmen, daß gegenüber den Gaukeleien der Magier und dem zeitweise in Ägypten auftretenden auf gemeine Täuschung berechneten Treiben der Priester die gläubigen und gottbegeisterten Führer und Propheten der Juden, wie Moses, Esra, Elisaeus, im besten Glauben und im festen Vertrauen auf die Hilfe ihres Gottes durch die dem Volke vorgestellten Zeichen Heilung bewirken wollten und bewirkt haben. Zum nicht geringen

---

[1]) Vgl. Ezech. 45, 12.

[2]) Talmud Mischnah VI, Telim 17, M. 11.

[3]) ibid. M. 12. — In Oheloth 2 M. 2 dagegen heißt Tarwad „eine Handvoll".

[4]) ibid. M. 16.

Teil werden die Wirkungen der sympathetischen Kuren der Einwirkung von Naturkräften zugeschrieben und von Naturgesetzen abhängig gemacht: „Es ist vieles möglich, sagt Nock (die Existenz der Geister, S. 1), was uns doch wunderbar erscheint; der Aberglaube des Volkes streift immer nahe an einem Naturgesetz vorüber". Sollten hierunter aber Elektricität und Magnetismus, besonders der sogenannte tierische Magnetismus, der so oft und mit so viel Eklat ins Treffen geführt wird, verstanden werden, so ist kein Wort weiter darüber zu verlieren; denn derselbe hat sich stets selbst dem unbewaffneten Auge als Humbug und der Wissenschaft gegenüber als reinster Schwindel erwiesen.

Das Gesetz der Sympathie (*σὺν — παθεῖν*), welches Trusen[1]) für wesentlich identisch hält mit dem Polaritätsgesetze, äufsert seine Wirkung dahin, dafs die Nerventhätigkeit eines Individuums eine ähnliche in einem anderen Individuum erregen kann; und hierauf beruht sowohl die Möglichkeit der Mitteilungen geistiger Thätigkeiten — der Anblick der Leidenschaft erweckt die gleiche Gemütsaffektion bei anderen, der kräftige Wille des einen zieht den anderen mit sich fort, der Mut des Offiziers reifst den Soldaten mit sich fort in die offene Gefahr — als auch solcher Nerventhätigkeiten, welche das plastische Leben angehen: Ein Schläfriger macht andere schläfrig, ein Gähnender zwingt andere, mit zu gähnen u. s. w. Hierbei ist von nicht zu unterschätzender Bedeutung der Einflufs, die Macht, welche derjenige, von dem die Wirkung ausgeht oder ausgehen soll, auf den anderen ausübt.[2]) Ganz gewifs ist es nicht einerlei, ob der Arzt seine Kranken durch persönlich einnehmendes, Vertrauen erweckendes — sympathisches — Wesen für sich einnimmt, durch offen bekundete, gründlich wissenschaftliche Ausbildung ihnen imponiert, oder ob er einen unangenehmen Eindruck auf seine Patienten macht, mag dieser in seiner äufseren Persönlichkeit begründet oder durch taktloses Benehmen oder durch präsumtive oder wirkliche Unkenntnis hervorgerufen sein. Ein von jenem dargereichtes Mittel wird vermöge einer gewissen autoritativen Gewalt die beste Wirkung haben, während dieser seine ganze Kunst vergeblich aufbieten würde. Heifst es doch oft, und namentlich bei Krankheitserscheinungen, wo die Seele in Mitleidenschaft gezogen wird, bei der Hypochondrie, Hysterie u. s. w.,

---

[1]) Trusen, Sitten und Gebräuche bei den alten Juden, S. 188.

[2]) Hier sei an den in unseren Tagen blühenden Spiritismus und Hypnotismus erinnert.

„der Arzt spricht den Kranken gesund“. Hier ist es die durch das feste Vertrauen auf das Können des Arztes gestärkte Kraft des Geistes, welche auf den Körper die günstigste Wirkung ausübt.

Auch die eherne Schlange des Moses[1]) findet so ihre Erklärung. Als die Juden auf dem Wege von Hor nach Oboth in die Nähe des Roten Meeres kamen, wurden sie von einer Menge Nattern arg belästigt, deren brennender Stich unter der Glut des dortigen Klimas leicht Entzündungen bewirkt und sogar den Tod zur Folge haben kann. Hierüber sowie über die Beschwerden der Reise wurden sie verdrossen und fielen in Verzweiflung über ihre Lage. Da richtete Moses auf Geheifs Jehovah's das eherne Bild einer Schlange an der Spitze eines Stabes auf und verkündete, dafs denjenigen Kranken, welche ihre Blicke eine Zeit lang auf die Schlange richteten, Genesung zu teil werden würde. — Hierdurch lenkte er ihre Aufmerksamkeit von ihrem Übel ab und durch das Vertrauen, welches er bei seinem Volke genofs und das er, der kluge Führer, stets von neuem zu befestigen wufste, gelang es ihm, den gesunkenen Mut der Israeliten zu heben und sie zur Weiterreise zu bewegen.

Lassen sich die sympathetischen Kurarten und Heilungen nicht wegdisputieren, so sind sie aber weder dem Arzt und Naturforscher, noch dem gebildeten Laien übernatürlich und wunderbar, weil sie sämtlich auf Naturgesetze gegründet sind, die bei näherer Erkenntnis durchaus nicht in Ersfaunen setzen.

Nach Mende bei Wunderbar S. 13, Abteil. III, hat die Heilkraft der sympathetischen Kuren hauptsächlich drei Gründe. Der erste besteht in der Ablenkung der Aufmerksamkeit von der Krankheit auf einen anderen Gegenstand, auf das Heilverfahren; die Einbildungskraft wird in anderer, wohlthuender Weise beschäftigt und die Kraft des Willens aufgerufen; Hoffnung und Vertrauen beleben den gesunkenen Mut. Der zweite Grund liegt in der Entfernung aller anderen Mittel, was bei jedem sympathetischen Verfahren Bedingung ist. Betrachtet man das Heilverfahren des gemeinen Mannes, ja selbst die Mittel, wie sie früher von Ärzten angewandt wurden, so findet man, dafs sie die Krankheit, gegen die man sie anwandte, nicht nur nicht heilen, sondern geradezu verschlimmern mufsten. Man denke nur an die unzähligen übermäfsig starken schweifstreibenden und abführenden Mittel, zu denen der Landmann

[1]) IV. Mos. 21, 6.

seine erste Zuflucht nimmt, oder an das Verfahren, bei Gelbsucht einen gebratenen ausgehöhlten Apfel mit gelbem Wachs zu füllen und diesen dem Patienten einzugeben. Der dritte Grund einer heilsamen Wirkung der Sympathie liegt in den meistenteils gleichzeitig angewandten nebensächlichen Mitteln, die, wiewohl zur Kur notwendig gehörig, nicht gewürdigt und für unwichtig gehalten werden. Bei der Mundfäule wird das Übel besprochen und ein Mundwasser aus Borax oder Alaun mit Rosenhonig verordnet; Epileptische läfst man eine Mischung von sieben gestofsenen Päonienkörnern und gleichviel Bernstein in einem über den Rücken gebundenen Säckchen auf der Herzgrube tragen und verordnet bei ziemlich strenger Diät grofse Gaben von Baldrianwurzel; die Rose wird gleichfalls besprochen oder man schlägt aus Stahl und Stein Funken über dem leidenden Teil und legt eine Düte von Papier auf, worin Bleiweifs gewesen ist. Man sieht sofort, wo die Wirkung liegt.

Die sympathetischen Mittel der alten Juden bestanden:

1. In Segens- oder Beschwörungsformeln (Lachaschim iahasnaus). Der Talmud gestattete, jede derselben anzuwenden, wenn ihnen nur irgend welche Natürlichkeit zu Grunde liegt, selbst wenn die Art und Weise ihrer Anwendung noch so wunderbar und übernatürlich erscheint, oder wenn sich die Mittel beim Volke als bewährt herausgestellt haben und einige Male mit Erfolg angewendet sind. Sie waren am häufigsten im Gebrauch, um sich vor Beschädigung durch Dämonen zu bewahren und gegen den „bösen Blick“ (Ajin hachah), dieser hatte eine grofse unheilbringende Kraft, durch welche Krankheiten aller Art hervorgebracht wurden.

2. Im Gebrauch von Amuletten (Kaméa). Dieselben bestanden entweder aus Pergamentstreifchen (Phitkim), welche mit Sprüchen, oft sogar Bibelversen, beschrieben waren, oder aus Bündelchen oder Beutelchen, welche Pflanzenwurzeln oder ähnliche Dinge enthielten und die eigentliche Kaméa hiefsen. Probat (Kaméa mimocha) hiefs ein Amulett, wenn bereits drei Heilungen durch dasselbe erfolgt waren oder wenn es von einem bewährten Kenner (Mimocha degibro) verfertigt war. Der Talmud spricht sich über die Amulette gerade so aus wie über die Beschwörungsformeln.

3. In der Anwendung der „Dudaim“, Früchte von Atropa Mandragora (Alraunen oder Liebesäpfel), wodurch man Liebe erregen und Fruchtbarkeit befördern könne.[1])

---

[1]) Vgl. I. Mos. 30, 16.

4. Als sympathetisches Mittel, um einen Abortus zu verhüten, wurde von den Frauen während der Schwangerschaft der Adler- oder Klapperstein (Aetites) getragen.[1])

5. Gegen den Bifs eines tollen Hundes wird verordnet: Man trinke zwölf nach einander folgende Monate nur durch ein kupfernes Röhrchen (wodurch vielleicht etwa sich bildendes Kupferoxyd zur Wirkung kommt). Daneben soll der Gebissene auf die Haut einer männlichen Otter gewisse magische Formeln schreiben, seine Kleider ausziehen und zwischen Gräbern vergraben. Nach zwölf Monaten soll er sie herausnehmen und verbrennen. (Brecher, das Transscend. bei Wunderbar, Abteil. IV, S. 33.)

6. Gegen Blutungen, Nasenbluten, wandten sie folgende Kuren an: Man nehme eine Graswurzel, einen Gurt (Strick) von einem alten Bette, Papier, Safran und den roten Teil eines Palmzweiges, verbrenne dieses alles zusammen, nehme dann ein wenig Wolle, drehe zwei Fäden, tauche sie in Essig, wälze sie in jener Asche und stecke sie so in die Nase. Oder: der Kranke sehe sich nach einem schmalen Bache um, in welchem das Wasser von Osten nach Westen fliefst; über diesen stelle er sich so, dafs er mit jedem Fufs eine Seite desselben berührt; dann nehme er mit der rechten Hand etwas Schlamm von der unter seinem linken Fufs befindlichen Stelle und mit der linken Hand von der unter seinem rechten Fufs, spinne zwei wollene Fäden, tauche sie in den Schlamm und stecke sie in die Nase. Oder: Der Kranke setze sich unter eine Traufe; mit dieser mache man ihm eine Douche auf den Kopf und sage dabei: „So wie dieses Wasser aufhört zu fliefsen, so soll auch das Blut des N., des Sohnes der Frau N., zu fliefsen aufhören.“ (Tr. Sabb. 110a bei Wunderbar, S. 36 l. c.)

7. Gegen das tägige Fieber werden folgende Heilmittel empfohlen: Man nehme eine neue blanke Silbermünze und Salzsole von gleichem Gewicht und trage beides an einer Haarschnur auf der Halsgrube. — Man setze sich an einen Scheideweg und sobald man eine grofse Ameise bemerkt, die etwas trägt, nehme man sie und stecke sie in ein kupfernes Röhrchen, verschliefse die Mündung mit Blei und versiegele sie mit sechzig (d. h. mit sehr vielen) Siegeln, schüttele das Röhrchen und hänge es dem Kranken um und spreche dabei zur Ameise: „Deine Last ruhe auf mir und meine auf dir.“ — Man nehme ein irdenes Töpfchen,

---

[1]) Plin. hist. nat. VI schreibt ihm dieselbe Eigenschaft zu.

gehe zum Bache und spreche: „Bach, Bach! leihe mir ein Töpfchen voll Wasser auf den Weg, der sich mir ereignet.“ Dann führe man es sieben Mal um den Kopf, werfe es hinter sich und spreche: „Bach, Bach! nimm das Wasser, das du mir gegeben; denn der Weg, der sich mir ereignete, kam an seinem Tage und ging weg an seinem Tage.“ (Tr. Sabb. l. c.)

Gegen das dreitägige Fieber: Man nehme sieben verschiedene Beeren von sieben verschiedenen Weinstöcken, sieben Späne von sieben Balken, sieben Nägel von sieben Brücken, sieben Häuflein Asche von sieben Öfen, sieben Stückchen Pech von sieben Schiffen, sieben Körnchen Kümmel, sieben Haare aus dem Barte eines alten Hundes. Alles zusammengebunden trage man an einer Schnur auf dem Halsgrübchen.

Gegen das veraltete Wechselfieber: Man nehme eine schwarze Henne, spalte sie kreuzweise und lege sie auf den glattgeschorenen Scheitel des Kranken. Nach einiger Zeit gehe der Kranke in einen Flufs, dafs ihm das Wasser bis an den Hals reiche, bleibe darin, bis er sich entkräftet fühlt, dann begebe er sich nach Hause und ruhe aus.

8. Gegen Milzkrankheit findet sich folgende sympathetische Kur: Man nehme die Milz einer Ziege, welche noch nicht geboren hat, dörre sie im Ofen, stelle sich gegenüber und spreche: „So wie diese Milz zusammenschrumpft, so verkleinere sich die Milz (die Geschwulst) des N., des Sohnes der Frau N.“ Oder: Man nehme die Hand eines Toten, der an einem Sabbath gestorben ist, lege sie auf die Stelle der kranken Milz und spreche: „So wie diese Hand verdorrt, so verkleinere sich die Milz (die Geschwulst) des N., des Sohnes der Frau N.“

9. Bei Steinkrankheit nehme man das Lungenhäutchen eines Tieres (Sikata) und hänge es dem männlichen Kranken an den Penis, dem weiblichen an die Brust. Oder: Man nehme eine Laus (pediculus) von einem Manne und ebenso von einem Weibe und lege sie dem Manne oder dem Weibe in die Genitalien. Der Kranke uriniere auf trockene Disteln an den Thürpfosten und bewahre den von ihm abgehenden Stein; denn er ist ein vortreffliches sympathetisches Mittel gegen jedes Fieber. (Tr. Gittin 69 b, l. c. S. 54.)

Was die mit der Pharmacie in Zusammenhang oder ihr nahe stehenden Wissenschaften und Fertigkeiten bei den Hebräern betrifft, so ist es die Botanik, welche einige Beachtung verdient, wenngleich sich ihre Kenntnisse in derselben reinweg auf die Behandlung der einzelnen Gewächse, ihre Pflege und Fortpflanzung beziehen. „Man pfropft und pflanzt nicht,

heifst es im Talmud,[1]) von einer Art Bäume auf eine andere, noch von einer Kohlart auf eine andere, noch von einer Art von Bäumen auf Kohl und grünes Kraut u. s. w.“ Auch wird der Vermehrung der Weinstöcke durch Umbiegen der Reben und durch Ableger Erwähnung gethan,[2]) wie überhaupt hier interessante, die damalige Gärtnerei betreffende Vorschriften gegeben werden.

Ebenso finden sich beachtenswerte Andeutungen über chemische Kenntnisse schon in der frühesten Zeit. Von den Metallen kannten sie Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei und Eisen, deren Bearbeitung sie unstreitig von den Ägyptern gelernt hatten. Moses verstand, wie wir bereits sahen, die Kalzination der Metalle; die Laugensalze wurden durch Verbrennen der Pflanzen und Ausziehen der Asche bereitet, ja der Arach will sogar den Namen „Kali“ vom Stamme des aramäischen קלין (Verbrennen) herleiten (bei Wunderbar I, S. 116). Dem Könige Salomo war der Umstand bekannt, dafs die Laugensalze mit Essig übergossen aufbrausen und einen üblen Geruch verbreiten.[3]) Ferner gibt der Talmud eine Vorschrift zur Untersuchung und Unterscheidung von Blutflecken. „Siebenerlei Materialien gebraucht man, einen Flecken zu probieren, ob er Blut oder Farbe sei: Lauteren (nüchternen) Speichel (der gar keinen Geschmack hat, da man Nachts über nichts gekostet hat), Wasser von Grütze, Urin, der drei Tage gestanden hat, Nether, Borith, Kamonin (Terra Cimolia) und Aschlag. Hat man ein solches Gewand gewaschen, hernach erst mit diesen sieben Stücken den Flecken gerieben und er ist nicht herausgegangen, so ist es Farbe. Ist aber der Flecken vergangen oder blasser geworden, so ist es ein unreiner Blutflecken.“[4]) Ebenso wird angegeben, dafs Menstrualblut sich vom gewöhnlichen, arteriellen und venösen Blut durch die leichtere Löslichkeit in Wasser unterscheide, auch kennt er die Unterscheidungsmerkmale desselben vom Insektenblut.

Endlich war er vertraut mit der Methode des Klärens mittels Eiweifs. „Man thut ein Ei darunter, wenn man Senf seiget, denselben zu läutern und klar zu machen, und so darf man auch am Sabbath Honigwein (Oenomeli) machen.[5])

---

[1]) Mischnah I, Tilagim 1, M. 7.

[2]) l. c. 7, M. 2.

[3]) Spr. Salom. 25, 20.

[4]) Talmud Mischnah VI, Niddah 9, M. 6.

[5]) Talmud Mischnah II, Schabbath 20, M. 2.

Schliefslich sei noch erwähnt, dafs die Töpfer bei ihrer Arbeit sich schon der Drehscheibe[1]) und der Glasur[2]) bedienten.

Wenn wir annehmen, dafs die biblische und vortalmudische Medizin bis zur Zerstörung Jerusalems durch Titus um das Jahr 70 n. Chr. reicht, so würde die eigentliche talmudische einen Zeitraum von 500 Jahren umfassen (später verschmolz sie mit der arabischen). In dieser Zeit haben die Hebräer im Vergleich zu den anderen alten Kulturvölkern, wie wir gesehen haben, manches Interessante und Wichtige für die Pharmakologie und die gesamte Medizin geschaffen, aber über diesen Zeitraum hinaus sind nennenswerte Leistungen von ihnen nicht zu verzeichnen. Auch sind von denjenigen, welche in der Geschichte der talmudischen Medizin als hervorragende Gröfsen genannt werden, als Theudas aus Laodicea und Rabbi Chanina ben Dosa, beide von 70 bis 120 n. Chr., Mar Samuel, Redakteur des Mischnah, Chinnena bor Assi, Rabbi Chanina ben Chama, Rabbi Ami Assa, Abaji Nachmeni u. a. m., keine Werke auf uns gekommen, sondern nur einige Aussprüche von ihnen, namentlich von Mar Samuel und Abaji, sind im Talmud niedergelegt, dieselben lassen aber keine weiteren Schlüsse auf den Stand der Medizin und Pharmacie machen. So lange die Anatomie nicht in den Bereich des ärztlichen Studiums aufgenommen wurde,[3]) blieb die Medizin in den Kinderschuhen, ebensowenig entwickelte sich die Pharmacie. Erst um das Jahr 1160 war es ein Jude, Abu Berakat Auhat el Lamon aus Basra, welcher zu Bagdad studierte, indem er sich heimlich in die Vorlesungen des Ben Hibefallah einschlich, später zum Islam übertrat und als hervorragender Arzt ein Antidotarium in drei Abhandlungen schrieb, ebenso eine Pharmakologie, aerator animarum, verfafste.

---

[1]) Talmud Mischnah VI, Telim 2, M. 4.

[2]) Jes. Sirach 38, 32 ff.

[3]) Der Talmud berichtet allerdings, dafs die Schüler des Rabbi Ischmael ben Elischa, gest. 80 n. Chr., ein zum Scheiterhaufen verurteiltes Weib zerlegt hätten, um die einzelnen Teile des menschlichen Körpers kennen zu lernen. Wunderb. I, S. 22.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Über den direkten Nachweis von Chloral und Chloroform in Flüssigkeiten. Von C. Schwarz. Erhitzt man eine Resorcinlösung mit Chloralhydrat oder Chloroform bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge bis zum Sieden, so wird selbst bei den geringsten Spuren von Chloralhydrat oder Chloroform ein roter Farbstoff gebildet, welcher auf Säurezusatz verschwindet, durch Hinzufügen von überschüssigem Alkali aber wieder hervorgerufen werden kann.

Erhitzt man dagegen Chloralhydrat oder Chloroform mit überschüssigem Resorcin und nur wenig Natronlauge bis zum starken Sieden, so resultiert eine gelbrote Flüssigkeit, welche auch bei der gröfsten Verdünnung eine prachtvolle gelbgrüne Fluorescenz zeigt.

Die geringsten Spuren von Chloral oder Chloroform lassen sich in beschriebener Weise durch die Bildung des roten Farbstoffs oder den Eintritt der Fluorescenz nachweisen; die Reaktion übertrifft an Schärfe alle anderen Chloroform- und Chloralreaktionen, selbst die Isonitrilreaktion. Die Farbstoffreaktion wird in einer $^1/_{100}$ proz. Chloralhydratlösung noch scharf erhalten; löst man in 1 ccm dieser Lösung 0,05 g Resorcin, gibt 5 Tropfen Natronlauge hinzu und erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden, so tritt die prachtvolle rote Färbung auf, welche beim Ansäuern verschwindet, auf Zusatz von überschüssigem Kali aber wieder erscheint. Der rote Farbstoff scheint auf der Bildung von rosolsaurem Natrium zu beruhen, während die charakteristische Fluorescenz durch sich bildendes Fluorescin bedingt wird.

Handelt es sich um den Nachweis von Chloral oder Chloroform in einer Flüssigkeit, so kann man, sofern die Flüssigkeit farblos ist, nach Zusatz von Resorcin und Natronlauge sofort zum Erhitzen schreiten; dunkle Flüssigkeiten, z. B. Rotwein, gefärbte Mixturen u. s. w., müssen je nach Umständen durch Schütteln mit Kohle oder Zusatz von Bleiessig zuvor entfärbt werden. Im Harn läfst sich mit der beschriebenen Reaktion das Chloroform nicht nachweisen, was den Verfasser in der Annahme bestärkt, dafs das Chloroform (analog dem Jodoform) als solches nicht in den Harn übergeht. Auch Chloralhydrat scheint als solches im Harn nicht vorzukommen. *(Pharm. Zeit. 33, p. 419.)*

Darstellung von reinem Wasserstoffsuperoxyd aus dem Handelsprodukte. Das Wasserstoffsuperoxyd des Handels ist, entsprechend seinen verschiedenen Darstellungsmethoden, verunreinigt mit Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Fluorwasserstoffsäure, Thonerde, Magnesia, Kali, Natron, Kalk, enthält wohl auch Baryt und Spuren von Eisen, Kupfer, Blei u. s. w. H_2O_2 nimmt als Antisepticum einen fast idealen Standpunkt ein, weil es nach der Wirkung nur reines Wasser hinterläfst, also Nebenwirkungen, wie sie bei manchem anderen Antisepticum eintreten, völlig ausgeschlossen sind; freilich ist Bedingung dabei, dafs das H_2O_2 in ganz reiner Beschaffenheit zur Anwendung komme. Mann gibt folgenden Weg an, um aus dem Handelsprodukte ein chemisch reines Präparat herzustellen:

Zu dem Präparate des Handels, welches ca. 3 Proz. H_2O_2 enthält, setzt man zuerst $^1/_4$ Proz. reine konzentrierte Phosphorsäure und läfst dann unter fleifsigem Umrühren eine kalt gesättigte Lösung von Barythydrat hinzufliefsen, langsam und vorsichtig, damit eine vollständig

neutrale Flüssigkeit resultiere. Wenn dieser Punkt eingetreten ist, zeigen sich starke Wolkenbildungen und der Niederschlag setzt sich innerhalb einiger Minuten scharf ab. Die überstehende Flüssigkeit ist frei von allen oben genannten Verunreinigungen; der Zusatz von Phosphorsäure hat den Zweck, die Metalle, sowie Aluminium und Magnesium als Phosphate auszufällen und so die Bildung der entsprechenden Superoxyde zu verhindern, deren Gegenwart in der neutralen Flüssigkeit eine schnelle Zersetzung derselben zur Folge haben würde.

In die abgegossene und klar filtrierte Flüssigkeit gieſst man unter Umrühren eine kalt gesättigte Lösung von Barythydrat so lange, als sich noch Barymsuperoxyd in hydratisiertem Zustande als perlmutterglänzende Blättchen abscheidet. Man läſst den Niederschlag absetzen, sammelt ihn auf einem Saugfilter und wäscht mit Wasser aus, bis im Filtrat auſser Baryum nichts weiter nachzuweisen ist. Um nun aus dem so erhaltenen Baryumsuperoxyd reines H_2O_2 darzustellen, rührt man ersteres mit Wasser zu einem Brei an und gibt diesen allmählich und tropfenweise zu einer Mischung aus 10 bis 12 Teilen reiner Schwefelsäure und 100 Teilen Wasser. Es bildet sich sofort $BaSO_4$ und H_2O_2. Man fährt recht vorsichtig mit dem Zusatze von BaO_2 so lange fort, bis in der geklärten Flüssigkeit weder Baryum noch Schwefelsäure sich nachweisen lassen. Dann läſst man klar absetzen, zieht mit dem Heber das reine H_2O_2 ab und filtriert nötigenfalls.

Das so erhaltene H_2O_2 ist etwa 3 proz. und entspricht in Bezug auf Reinheit und Haltbarkeit den höchsten Anforderungen; durch Wiederholung der Operation oder durch weiteren Zusatz von Schwefelsäure schon bei der ersten Operation kann es beliebig stärker erhalten werden. *(Chemiker-Zeit. 12, p. 857.)*

Zur Bereitung von Ferrum reductum empfiehlt L. v. Barth zur Aufnahme in die neue österreichische Pharmakopöe folgende Vorschrift:

100 g krystallisiertes Eisenchlorid werden in 500 g heiſsen Wassers gelöst; die Lösung wird noch heiſs mit 400 ccm Amoniakliquor (spez Gewicht 0,96) unter beständigem Umrühren gefällt und nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, wird die darüberstehende Flüssigkeit abgegossen und derselbe nun so oft mit je 500 ccm siedendem Wasser unter Dekantieren ausgewaschen, bis das letzte Waschwasser durch Silbernitrat nur mehr ganz schwach getrübt wird. Darauf wird der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, abtropfen gelassen, bei 100° getrocknet, gepulvert und endlich das Pulver in einer Röhre von schwer schmelzbarem Glas so verteilt, daſs es bei horizontaler Lage der Röhre nur etwa das untere Drittel derselben erfüllt. Dieselbe wird dann in einem passenden Ofen zu mäſsiger Rotglut erhitzt, während ein Strom von Wasserstoffgas durchgeleitet wird. Das Wasserstoffgas soll aus möglichst reinem Zink und reiner Schwefelsäure entwickelt werden und muſs vorher drei Waschflaschen passieren, von denen die erste Kalilauge, die zweite Silbernitratlösung, die dritte konzentrierte Schwefelsäure enthält. Die Kautschukröhrchen, welche zur Verbindung der einzelnen Teile des Apparates dienen, müssen vorher in Sodalösung erwärmt, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet werden. Man erhitzt so lange, als sich noch eine Spur von Wasser bildet, entfernt dann das Feuer und läſst im Wasserstoffstrome vollständig erkalten. Man erhält aus der angegebenen Menge Eisenchlorid circa 18 g fast chemisch reines Eisen.

Das Präparat stellt ein dunkelgraues, fast glanzloses Pulver dar, das beim Drücken Metallglanz annimmt und sich in verdünnter Salz- und Schwefelsäure vollständig unter Entwickelung von Wasserstoff auflöst, der mit Bleiacetat befeuchtetes Papier, auch nach einiger Zeit, nicht verändern darf. Diese verdünnte saure Lösung verhält sich den Reagentien gegenüber so, wie die entsprechende des Ferrum pulveratum. 0,5 g des

Präparats in einem Kölbchen unter Einleitung von Kohlensäure und Erwärmen in verdünnter Schwefelsäure gelöst, müssen mindestens 17,68 ccm einer Zehntel-Chamäleonlösung (15,8 g Kaliumpermanganat im Liter) bis zur bleibenden Rotfärbung verbrauchen. Im Apparate von Marsh geprüft, darf das Ferrum reductum keine Spur eines Arsenspiegels geben. *(Zeit. d. allg. österr. Apoth.-V. 26, p. 319.)*

Ferrum peptonatum. Zur Bereitung von Ferripeptonat gibt E. Dieterich folgende zwei Vorschriften: a) 75 g frisches Eiweifs (oder 10 g trockenes Eiweifs) löst man in 1000 g Wasser, setzt 18 g Salzsäure und 0,5 g Pepsin zu und digeriert bei 40° 12 Stunden oder so lange, bis Salpetersäure in einer herausgenommenen Probe nur noch eine schwache Trübung hervorruft. Man läfst erkalten, neutralisiert mit Natronlauge, koliert und gibt zu der Kolatur eine Mischung aus 120 g Liquor Ferri sesquichlorati und 1000 g Wasser. Man neutralisiert jetzt abermals, aber möglichst genau, mit zwanzigfach verdünnter Natronlauge und wäscht den entstandenen Niederschlag mit Wasser so lange aus, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr gibt. Den ausgewaschenen Niederschlag sammelt man auf einem genäfsten dichten Leinentuche, läfst abtropfen, bringt ihn dann in eine Porzellanschale, mischt 1,5 g Salzsäure hinzu und dampft nun im Wasserbade unter Rühren (wobei vollständige Lösung erfolgt) so weit ein, bis sich die Masse auf Glasplatten aufstreichen läfst, trocknet bei 20 bis 30° und stöfst schliefslich die Lamellen ab. — b) 10 g reines (kochsalzfreies) Pepton löst man in der Wärme in 50 g Wasser, gibt 120 g Liquor Ferri oxychlorati hinzu und dampft die Mischung so weit ein, bis sie sich auf Glasplatten streichen und, wie unter a) angegeben, weiter behandeln läfst.

Das so gewonnene Ferripeptonat stellt dunkel-granatrote, glänzende Lamellen dar und enthält 25 Proz. Eisen. Es löst sich langsam in kaltem, rascher in heifsem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit. Die Reaktionen sind die des Ferrialbuminats; der Unterschied besteht darin, dafs die Peptonatlösung beim Eindampfen einen in Wasser klar oder fast klar löslichen Rückstand hinterläfst, dafs ferner Kohlensäure die Peptonatlösung nicht zersetzt und dafs endlich Ammoniak je nach der Konzentration nach kürzerer oder längerer Zeit das Peptonat aus seiner wässerigen Lösung vollständig abscheidet.

Es sei hier nebenbei erwähnt, dafs das Pizzala'sche Präparat beim Eindampfen einen unlöslichen Rückstand ergibt und beim Versetzen mit Ammoniak auch nach längerem Stehen klar bleibt, so dafs dasselbe demnach nicht als ein Peptonat, sondern nur als ein Albuminat angesehen werden kann.

Zur Herstellung von Liquor Ferri peptonati löst man 16 g des in einer der vorbeschriebenen Weisen bereiteten Ferripeptonats in der Wärme in 884 g Wasser und mischt der wieder erkalteten Lösung 100 g Cognac hinzu. *(Pharm. Centralh. 29, p. 366.)*

Jodoformium bituminatum, ein neues Jodoformpräparat, zeichnet sich vor dem gewöhnlichen Jodoform dadurch aus, dafs es nicht dessen charakteristischen durchdringenden Geruch, sondern nur einen schwachen, nicht unangenehmen Teergeruch besitzt; es soll auch frei von allen jenen üblen Eigenschaften sein, die oftmals die fortgesetzte Anwendung von Jodoform bei Behandlung von Hautgeschwüren u. s. w. unmöglich machen. Das Jodoformium bituminatum stellt glimmerähnliche, durchsichtige und durchscheinende Schuppen von bräunlich metallisch glänzender Farbe dar, die sich leicht pulverisieren lassen und, wie schon gesagt, nicht nach Jodoform, sondern nur schwach nach Teer riechen. Die Firma G. Hell & Co. in Troppau bringt das neue Präparat in den Handel; über die

Darstellung desselben ist etwas näheres noch nicht bekannt gegeben worden, eine chemische Verbindung dürfte es wohl kaum sein, sondern vielmehr eine mechanische Vereinigung von Jodoform und Teer. *(Durch Pharm. Post 21, p. 473.)*

Liquor Ferri albuminati. Die Eisenalbuminatlösung hat sich mehr und mehr als eines der vorzüglichsten Eisenpräparate erwiesen und es wird daraus erklärlich, dafs fortgesetzt und von verschiedenen Seiten an Verbesserungen zur Herstellung (vergl. Archiv 226, p. 31, und 225, p. 1060 und 968) dieses Präparates gearbeitet wird.

Köhler (Schweiz. W. f. Pharmacie 26, p. 217) veröffentlicht eine Vorschrift, in welcher, im Gegensatz zu den Vorschriften von Reissmann und Dieterich, frisches Hühnereiweifs Verwendung findet, die Fällung jedoch ebenfalls mit Eisenoxychlorid geschieht; sie lautet: „100 g frisches Eiweifs werden mit 200 g Wasser angerieben und so oft durch ein dünnes Tuch koliert, bis sämtliche Flocken entfernt sind. Dann fügt man unter beständigem Umrühren dialysierte Eisenoxychloridlösung bis zur völligen Ausfällung des Albumins hinzu. Die dickliche, rotbraune Flüssigkeit bringt man auf ein leinenes Kolatorium, giefst das Durchlaufende so lange zurück, bis es klar erscheint, und wäscht mit Wasser so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr mit Silbernitrat reagiert. — Das Kolatorium mit dem noch feuchten Albuminat breitet man in einer Porzellanschale aus, reibt den Niederschlag mit Wasser an und fügt tropfenweise Natronlauge hinzu, bis eine Probe der Flüssigkeit im Reagiercylinder klar erscheint. Dann entfernt man das zuvor ausgedrückte Koliertuch, verdünnt mit Wasser bis auf 700 g, setzt noch 100 g Glycerin, 200 g Spiritus und irgend ein Aromaticum, z. B. Ol. Rosae, Cinnamomi oder Vanillin, hinzu. Man kann sich hierbei nach dem Geschmack des Einzelnen richten, da das reine Eisenalbuminat absolut geschmack- und geruchlos ist.“

Die so erhaltene Eisenalbuminatlösung ist ein klares, tief braunrotes, bei auffallendem Lichte trübe erscheinendes Liquidum; sie enthält 10 Proz. Eisenalbuminat = 0,65 Proz. Eisenoxyd, ist von alkalischer Reaktion und unbegrenzter Haltbarkeit, unverändert mischbar mit frischer und kochender Milch, sich selbst beim Erhitzen bis zum Sieden nicht verändernd.

Dieterich (Pharm. Centralbl. 20, p. 364) hat die von ihm früher (a. a. O.) gegebene Vorschrift wesentlich modifiziert, insofern er jetzt ein schwach alkalisches und von Chlornatrium völlig freies Präparat anstrebt und die störende Einwirkung der Kohlensäure möglichst zu reduzieren sucht. „8000 g destilliertes Wasser erhitzt man zum Kochen, läfst auf 50° abkühlen, nimmt 4000 g davon und vermischt mit 120 g Liquor Ferri oxychlorati. In den restierenden 4000 g Wasser von 50° löst man durch Rühren 30 g trockenes, grob gepulvertes Eiereiweifs und giefst diese Lösung langsam unter Rühren in die Eisenlösung. Sollte sich die Mischung inzwischen weiter als bis auf 40° abgekühlt haben, so wird sie wieder bis zu dieser Temperatur erwärmt. Man verdünnt nun 5 g der offizinellen Natronlauge mit 95 g Wasser und neutralisiert mit dieser verdünnten Lauge, indem man davon allmählich so viel als nötig (ca. 60 g) zusetzt, die obige Mischung möglichst scharf. Man erzielt damit die Ausscheidung des Eisenalbuminats in Form eines flockigen Niederschlags, diesen wäscht man mit Wasser, welches zum Kochen erhitzt und wieder auf 50° abgekühlt wurde, durch Dekantieren so lange aus, bis das abgezogene Waschwasser keine Chlorreaktion mehr gibt, bringt ihn dann auf ein genäfstes Leinentuch und läfst abtropfen. Die auf dem Tuche verbleibende dicke Masse bringt man in eine tarierte weithalsige Flasche, setzt ihr 5 g offizinelle Natronlauge mit einem Schlage hinzu und rührt langsam, um Schaum-

bildung zu vermeiden, bis völlige Lösung erfolgt ist, fügt dann eine Mischung hinzu aus je 1,5 g Tinct. Zingiberis, Galangae und Cinnamomi, 100 g Spiritus und 100 g Cognac und schliefslich so viel Wasser, dafs das Gesamtgewicht 1000 g beträgt."

Der nach dieser Vorschrift bereitete Liquor ist im durchfallenden Lichte rotbraun, vollständig klar, im auffallenden wenig trübe; er reagiert schwach alkalisch, schmeckt eisenartig, nicht zusammenziehend und enthält 0,4 Proz. Eisen.

Oleum cinereum, graues Öl, welches in neuerer Zeit zur subcutanen Anwendung empfohlen wird, läfst Lang aus 3 Teilen Hydrargyrum, 3 Teilen Lanolin und 4 Teilen Oleum Olivarum zusammensetzen, so dafs das Präparat 30 Proz. metallisches Quecksilber enthält; Neifser dagegen schlägt ein $33^1/_3$ proz. Präparat vor nach folgender Formel: 20 Teile Hydrargyrum werden mit 5 Teilen Aether benzoïnatus sorgfältig bis zur vollständigen Verdunstung des Äthers verrieben und dann 40 Teile Paraffinum liquidum hinzugemischt. (Aether benzoïnatus wird durch Lösen von 20 Teilen Benzoë und 5 Teilen Oleum Amygdalarum in 40 Teilen Äther und Filtration der Lösung bereitet.) Bezüglich der Dosierung des Oleum cinereum ist zu bemerken, dafs eine Pravaz'sche Spritze von 1 ccm Inhalt etwa 1,25 g des Präparats enthält. *(Durch Pharm. Centralh. und Pharm. Zeit.)*

Zur Prüfung von Oleum Ricini auf Beimischung fremder Öle mittels der Alkoholprobe geben die deutsche, englische und amerikanische Pharmakopöe, ingleichen Hager, Finkener u. a., Anleitungen, die in Bezug auf die Stärke des zu verwendenden Alkohols, auch wohl bezüglich der dabei zu beobachtenden Temperatur, mehr oder weniger von einander abweichen. Carl Klie hat die verschiedenen Angaben kontrolliert und gefunden, dafs nach keiner derselben sich eine Beimengung von wenigen Prozenten fremder Öle nachweisen läfst, gleichwohl aber die Alkoholprobe die beste Prüfungsmethode ist, sofern ein Alkohol von einem ganz bestimmten spez. Gewicht Verwendung findet. Verf. stellte fest, dafs 5 Vol. Alkohol von genau 0,837 spez. Gewicht mit 1 Vol. reinen Ricinusöles gemischt eine völlig klare Flüssigkeit geben, dagegen eine trübe, sobald nur 2 Proz. Baumwollsamenöl, Sesamöl oder Schmalzöl vorhanden sind. Bei Anstellung der Probe ist eine Temperatur von 22 bis 25^0 möglichst genau einzuhalten. *(Amer. Rundschau 6, p. 159.)*

Zum Nachweis von Zucker im Harn. Die gebräuchlichsten Methoden zum qualitativen Nachweis von Zucker im Harn, wie die Fehling'sche, Böttger'sche und Knapp'sche Zuckerprobe, beruhen auf dem reduzierenden Verhalten des Traubenzuckers gegenüber Metalloxyden; sie geben aber bekanntlich unsichere und zweifelhafte Resultate, sobald im Harn Eiweifs, Schwefelverbindungen, gröfsere Mengen Harnsäure, Ameisensäure, Urochloralsäure u. s. w. enthalten sind. Das Verhalten des Phenylhydracins gibt, wie C. Schwarz gefunden hat, ein Mittel an die Hand, um im Harn die geringsten Spuren von Zucker nachweisen zu können und dabei vor allen Täuschungen bewahrt zu sein. Man verfährt folgendermafsen: 10 ccm Harn werden mit 1—2 ccm Bleiessig versetzt und filtriert; 5 ccm des Filtrats werden hierauf mit 5 ccm Normalkalilauge und 1—2 Tropfen Phenylhydracin durch Umschütteln gemischt und bis zum kräftigen Sieden erhitzt; die Flüssigkeit nimmt bei Gegenwart von Zucker eine citronen- bis orangengelbe Farbe an und wird nach dem Übersättigen mit Essigsäure durch eine sich sofort bildende fein verteilte gelbe Fällung bis zur Undurchsichtigkeit getrübt. Diese Fällung tritt niemals bei zuckerfreien Harnen auf. *(Pharm. Zeit. 33, p. 465.)* *G. H.*

Vom Auslande.

Über Vorkommen und Zweck von Calciumoxalat in den Blättern berichtet Dr. A. F. W. Schimper (Botan. Gaz., May, p. 139). Derselbe unterscheidet primäre und sekundäre Ablagerungen von Calciumoxalat; erstere bilden sich während des Wachstums der Pflanze, letztere erst nachdem das Wachstum der Blätter aufgehört hat. In letzterem Falle scheint die Bildung der Krystalle von dem Einflufs des Lichts und der Anwesenheit des Chlorophylls abzuhängen. Das Salz besitzt die Fähigkeit, verschiedene Zellen zu durchwandern; mit der Assimilation des Kohlenstoffs scheint es in keiner Verbindung zu stehen, dagegen haben Versuche gezeigt, dafs es bei der Stärkebildung nötig, wahrscheinlich unentbehrlich ist. Weiter wird gezeigt, dafs Sulfate, Nitrate und Phosphate des Calciums, die häufig in den Blättern zu finden sind (meistens abgelagert in dem Parenchym der Adern), unter dem Einflufs des Lichts in den grünen Zellen zerlegt werden, die hierbei frei werdenden Elemente, Stickstoff, Schwefel und Phosphor, werden dann zur Bildung von Proteïnstoffen verwendet. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 940, p. 1089.)*

Über die Giftigkeit der Wurzel von Cicuta maculata wird in „The Botan. Gaz.“, May, p. 128, berichtet. Dieselbe soll in den Vereinigten Staaten ebenso häufig und unter ähnlichen Symptomen Vergiftungen verursachen wie Oenanthe crocata. Die weifslichen fleischigen Wurzeln der Pflanze besitzen einen nicht unangenehmen möhrenähnlichen Geschmack. Der Genufs derselben verursachte den Tod eines achtjährigen Knaben in weniger als einer Stunde, obgleich derselbe nur sehr wenig von der Wurzel gegessen hatte. Es ist jedenfalls eine genauere Untersuchung dieser sehr giftigen Pflanze wünschenswert, sowohl der Auffindung eines geeigneten Gegengifts als einer möglichen therapeutischen Verwendung wegen. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 940, p. 1088.)*

J. Sch.

Ein krystallisiertes Schwefelwasserstoffhydrat, $H_2S + 7\,H_2O$, ist von Forcrand und Villard in einem besonders konstruierten Apparat gewonnen worden, welcher es ermöglichte, bei 0^0 und einem auf wenige Centimeter Quecksilberhöhe reduzierten Druck zu arbeiten. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 77.)*

Zinnchlorür und Salzsäure wirken je nach den äufseren Umständen in verschiedener Weise auf einander. Das Zinnchlorür wird nach Engel aus seiner wässerigen Lösung durch Salzsäure anfänglich ausgeschieden und zwar annähernd im Äquivalentverhältnis. Erst wenn der relative Wassergehalt der Lösung genügend gesunken, oder, mit anderen Worten, die letztere sehr säurereich geworden ist, findet keine weitere Ausscheidung mehr statt. Leitet man einen Strom trockenen Salzsäuregases über krystallisiertes Zinnchlorür von der Formel $SnCl_2 + 2\,H_2O$, so findet eine teilweise Verflüssigung des letzteren statt, worauf sich dann neue Krystalle von der Zusammensetzung $SnCl_2 + H_2O$ bilden, während der flüssige Anteil entsprechend $SnCl_2 + HCl + 3\,H_2O$ zusammengesetzt ist und als eine flüssige Verbindung von Salzsäure mit Zinnchlorür, als ein chlorwasserstoffsaures Zinnchlorür betrachtet werden mufs, welches bei -27^0 schmilzt. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 76.)*

Die Bestimmung des freien Sauerstoffs im Wasser läfst sich nach Blarez in wenigen Minuten durch folgendes Verfahren erreichen: Man versetzt etwa 250 ccm des zu untersuchenden Wassers in einem eigens konstruierten, den Zutritt jeder Luft ausschliefsenden Glasapparate,

welcher mit einem Stechheber, dessen Tubulatur ein Trichterrohr trägt, eine gewisse Ähnlichkeit hat, zunächst mit 10 ccm Normalnatronlauge, dann mit 5 ccm einer Lösung von 40 g Ferroammoniumsulfat im Liter, nach Ausscheidung des Eisenniederschlags mit 10 ccm 50proz. Schwefelsäure und nun mit soviel Zehntel-Normalkaliumpermanganat, dafs eine rötliche Färbung bemerkbar wird. Man sucht nun die Menge N, welche 5 ccm der Ferroammoniumsulfatlösung für sich an Permanganat verbrauchen, bezeichnet mit n die oben verbrauchte Menge und hat dann in N—n diejenige Menge Permanganat, welche dem im untersuchten Wasser vorhanden gewesenen Sauerstoff entspricht. Da man aber weifs, dafs 1 ccm des Zehntel-Normalpermanganats 0,0008 g oder 0,56 ccm Sauerstoff entspricht, so ist die Schlufsrechnung leicht. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 55.)*

Natrium disulfopersulfat, $S_4O_8Na_2$, das Natriumsalz einer neuen Sauerstoffsäure des Schwefels und sich nach Villiers bei der Einwirkung von Schwefeligsäure auf Natriumhyposulfit bildend, stellt einen festen Körper dar, welcher mit und ohne Krystallwasser krystallisieren kann. Das wasserfreie Salz ist luftbeständig, schmilzt bei 125° und wird bei 140° zersetzt nach der Gleichung: $S_4O_8Na_2 = SO_4Na_2 + S_2O_4 + S$. Das wasserhaltige Salz, sowie dessen Lösung, zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher in der Wärme unter Bildung von Trithionat und Entwickelung von schwefeliger Säure. Die reduzierende Kraft des Salzes kann nicht mittels Kaliumpermanganat, wohl aber leicht durch Brom bestimmt werden, von welchem es 5 Äquivalente verbraucht. Mit Metallsalzlösungen gibt es — das Quecksilberchlorid ausgenommen — keine Niederschläge, obgleich eine von Schwefelausscheidung begleitete Wechselwirkung stattfindet. Durch Mineralsäuren scheint in der Regel die neue Oxyschwefelsäure ohne weitere Zersetzung abgeschieden zu werden, doch ist deren Reindarstellung, welche man mittels ihres Barytsalzes zu erreichen hofft, bisher noch nicht geglückt. Nur Salpetersäure führt bei einer gewissen Konzentration zu explosiver Zersetzung des Molekuls unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung roter Dämpfe. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 52.)*

Die Stickstoffbindung durch den Boden und seine Vegetation wird, wie überall, so auch bei unseren westlichen Nachbarn mit unablässigem Eifer studiert und ihren Ursachen, ihrem Mechanismus nach zu erforschen gesucht. Gautier und Drouin stellten sich aus gewaschenem und geglühtem Sand, präcipitiertem Calciumcarbonat, gewaschenem reinen Kaolin und Kaliumphosphat einen stickstofffreien künstlichen Boden dar, welchen sie teils nackt, teils mit Pflanzen besäet der Luft eine bestimmte Zeit hindurch aussetzten, um später den Stickstoffgehalt des Bodens und der darauf gewachsenen Pflanzen zu bestimmen. Sie fanden, dafs auch der nackte Boden während der Vegetationsperiode auf den □Meter 0,0086 bis 0,1089 g Stickstoff aufgenommen hatte, während der besäete Boden mit Hilfe der darauf erwachsenen Vegetation 0,1067 bis 0,1909 g Stickstoff gebunden hatte. Diese bedeutende Anreicherung des Bodens an Stickstoff durch die darauf wachsenden Pflanzen scheint den Autoren den Beweis zu liefern, dafs neben der Thätigkeit der Mikroben des Bodens auch die Vegetation selbst Stickstoff auf anderem Wege zu binden vermag und dafs das atmosphärische Ammoniak schwerlich das einzige Material sein dürfte, aus welchem jener entnommen wird.

Auch Schlösing hat in gleicher Richtung gearbeitet. Er liefs über 10 Jahre lang sowohl eine von allen organischen Stoffen freie Bodenmischung als auch gewöhnliche Ackererde in geschlossenen Glasballons mit atmosphärischer Luft wie auch mit reinem Stickstoff in Berührung.

Da zeigte sich nun einmal der vollständige Mangel jeder Wechselwirkung zwischen der rein unorganischen Bodenmischung und den genannten Gasen. Ferner stellte sich aber auch heraus, dafs in jener langen Zeit nicht eine Spur von atmosphärischem Stickstoff durch die Ackererde gebunden worden war. Es hatten sich allerdings Nitrate in erheblicher Menge gebildet, jedoch ganz ausschliefslich auf Kosten der vorhanden gewesenen stickstoffhaltigen organischen Substanz und des gasförmigen Sauerstoffs der Luft. Die eudiometrische Untersuchung einer Stickstoffsauerstoffatmosphäre vor und nach der Einwirkungsdauer bietet eine wesentliche Erleichterung der Arbeit und Erhöhung der Genauigkeit gegenüber den Verbrennungsanalysen zur Bestimmung der Bewegung des Stickstoffgehaltes im Boden. Wie man sieht, sind trotzdem die gezogenen Schlüsse einander noch sehr widersprechend. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 114 u. 117.)*

Oleum Eucalypti globuli ist von Voïry einem genauen experimentellen Studium unterworfen worden, in dessen Verlauf er einige bisher noch nicht bekannte Bestandteile dieses ätherischen Öles auffand und zugleich ein neues Verfahren der Reindarstellung von Eucalyptol kennen lehrte. Bei der fraktionierten Destillation des Öles, zuletzt im luftverdünnten Raume, ging anfänglich eine saure wässerige Flüssigkeit über, welche Ameisensäure und besonders Essigsäure enthielt, dann folgten zwischen 70 und 100° übel riechende Flüssigkeiten von den allgemeinen Eigenschaften der Aldehyde, mit Natriumbisulfit feste Substanzen liefernd. Es gelang, aus dieser Fraktion Buttersäure und Baldriansäurealdehyd zu isolieren. Zwischen 100 und 150° destilliert ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe, zwischen 150 und 175° geht die Hauptmasse des Öles über. Werden diese letzteren, zwei Drittel des Eucalyptusöles betragenden, Anteile in geeigneten Apparaten sehr stark abgekühlt, so krystallisiert Eucalyptol heraus, von welchem man die flüssigen Teile absaugt, um dann die Eucalyptolkrystalle wieder schmelzen und abermals erstarren zu lassen. Wird dieses Verfahren unter jeweiliger Entfernung des flüssig bleibenden Anteils noch mehrmals wiederholt, so gewinnt man vollständig reines Eucalyptol, welches bei + 1° schmilzt, nach der Formel $C_{20}H_{18}O_2$ zusammengesetzt und optisch inaktiv ist. Über 175° gehen Ester der Essigsäure, Buttersäure und Baldriansäure sowie harzige Substanzen über, und endlich konnte auch noch die Anwesenheit einer schwefelhaltigen Substanz festgestellt werden, welche jedoch durch den Einflufs der Wärme unter Schwefelwssserstoffentwickelung noch zersetzt wird. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 49.)*

Die Bereitung der Fruchtsyrupe erfolgt nach Manche am besten in der Art, dafs man nicht konservierte Fruchtsäfte, sondern letztere im frisch vergorenen Zustande zur Darstellung verwendet. Dabei ist die Vorsicht zu gebrauchen, dafs man letztere zunächst ohne Zuckerzusatz so lange mäfsig erwärmt, bis alle Kohlensäure, welche in bedeutender Menge vorhanden zu sein pflegt, vollständig entwichen ist, und dann erst zur Auflösung des Zuckers schreitet. Geschieht dieses nicht, so kommt es häufig vor, dafs die schon dicke Zuckerlösung von der Kohlensäure in ein allgemeines Aufwallen und Aufschäumen versetzt wird, wobei oft nur eine so dünne Syrupschicht den Boden des auf freiem Feuer stehenden Kessels benetzt, dafs hier eine Karamelbildung stattfindet, welche das feine Fruchtaroma sehr beeinträchtigt und dem Syrup seinen reinen Geschmack raubt. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 54.)*

Die Arsenvergiftung durch Wein, welche in Hyères in so bedauerlichem Umfange stattgefunden, die politische Presse aller Länder auf das lebhafteste beschäftigt und inzwischen ihre strafrechtliche Erledigung ge-

funden hat, wird nun auch Gegenstand der Erörterung in fachwissenschaftlichen Blättern. Sambuc, welcher die chemische Untersuchung zu führen hatte, berichtet sehr ausführlich über dieselbe. Nachdem angestellte Gegenversuche auf das deutlichste bewiesen hatten, dafs weder in unreinem Stärkezucker, noch in zugesetztem Fuchsin, weder in dem zum Schwefeln benutzten Schwefel, noch in der zum Reinigen der Keltergeschirre und Fässer gebrauchten verdünnten Schwefelsäure die Ursache des zwischen Spuren und 0,16 g im Liter Wein wechselnden Arsengehaltes gesucht oder gefunden werden könne, wurde weiter festgestellt, dafs von den jenen Kellern entnommenen 18 Proben nur die 14 gegipsten arsenikhaltig waren. Damit war man auf die Untersuchung des Gipses hingewiesen und entdeckte nun in den Räumen des betreffenden Weinproduzenten, des Herrn von Villeneuve, neben Fässern mit Gips solche mit arseniger Säure, welche angeblich vor Jahren zu Versuchen zur Bekämpfung der Reblaus bezogen worden war. Nachdem so der Weg entdeckt war, auf welchem Arsenik in den Wein gelangte, hatte der Chemiker nun die nicht ganz leichte Frage zu beantworten, ob es sich bei dieser Vergiftung nur um eine Verwechselung des Arseniks mit Gips oder um einen beabsichtigten Zusatz des ersteren zum Zwecke besserer Konservierung des Weines gehandelt habe. Die vergleichende Untersuchung der Pressrückstände mit dem Weine lehrte nun, dafs die Hauptmasse des Arseniks sich in jenen befand, dafs also der verhängnisvolle Zusatz in demjenigen Abschnitte der Weinbereitung stattgefunden haben müsse, in welchem man eben zu gipsen pflegt. Die giftigen Wirkungen des Arseniks sind so allgemein bekannt, dafs man unmöglich annehmen kann, der Produzent des Weines habe so enorme Massen desselben, wie sie mit 18 g im Kilogr. Prefsrückstand gefunden wurden, absichtlich zugesetzt, denn in letzterem Falle der beabsichtigten Verwendung von Arsen würde er wohl dem fertigen Weine nur minimale Mengen hinzugefügt haben. Es ist ferner auch bewiesen, dafs irgend ein für die Produktion und den Handel vorteilhafter Einflufs auf den Wein durch Arsenik nicht erzielt wird. — Die so festgestellte lediglich irrtümliche, höchstens fahrlässige Vergiftung des Weines mit Arsenik erklärt denn auch das nach allgemeiner Empfindung für auffallend milde erachtete Strafurteil gegen den Besitzer. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 97.)*

Über die Verwendung von Saccharin in Nahrungsmitteln hat Dujardin-Beaumetz ein verlangtes Gutachten an den Pariser Polizeipräfekten erstattet, worin, hauptsächlich auf Grund von Versuchen an 4 Personen, welche ein Dr. Worms angestellt hat, und bei denen angeblich nach 14tägigem Gebrauch von täglich 0,1 g Saccharin schwere Verdauungsstörungen und Magenschmerzen eingetreten und nach Aussetzen mit dem Mittel bei dessen Wiedergebrauch stets wieder eingetreten sein sollen, das Saccharin für eine gesundheitsschädliche Substanz erklärt wird. Die Kommission, in deren Namen der Genannte berichtet, war ferner einstimmig der Ansicht, dafs das Saccharin nicht als Nahrungsmittel, sondern höchstens als bei Krankheiten von Mund, Magen und Harnorganen dienliches antiseptisches Medikament gelten könne, da es im Organismus nicht verbraucht oder umgewandelt werde, sondern denselben unverändert wieder verlasse.

Mag man auch mit der ferneren Behauptung einverstanden sein, dafs Saccharin, durch seinen süfsen Geschmack die Anwesenheit des Nahrungsmittels Zucker vortäuschend, zu einer Vergröfserung des Arsenals der Nahrungsmittelfälscher dienen werde, so sind doch die Behauptungen betreffs seiner Gesundheitsschädlichkeit so sehr im Widerspruch mit den durch gewissenhafte Experimente gewonnenen Erfahrungen unserer deutschen Ärzte, dafs man wohl nicht fehlgehen wird, wenn man in

diesem Kampfe gegen das Saccharin eine neue wissenschaftliche Form der Deutschenhetze erblickt, denn die Fabrik des Saccharins steht auf deutschem Boden. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 81.)*

Das Saccharin als Antisepticum findet in Frankreich seine bedingungsweisen Verteidiger, während man ihm ebendort von anderer Seite um so energischer den Krieg erklärt, wenn es als Ersatz für Zucker in den Nahrungsmitteln verwendet wird. Paul stellt fest, dafs es ein wertvolles und auch in fortgesetzten Tagesgaben von 0,2 g gänzlich unschädliches Antisepticum für die Verdauungswege darstelle und dafs die Behauptung von Worms und Dujardin-Beaumetz, das Saccharin störe die Verdauung, durch mehr als fünfmonatlichen vollkommen nachteillosen Gebrauch seitens mehrerer Diabetiker widerlegt werde. Saccharinlösungen von 1 : 200 hemmen die Entwicklung von Bacterium termo, solche von 1 : 500 diejenige von Staphylococcus pyogenes aureus, solche von 1 : 300 diejenige des Streptococcus des Puerperalfiebers. Alkakalische Lösungen von 6 : 100 werden als Zusatz zu Mund- und Zahnwässern dringend empfohlen, ferner zu Ausspülungen des Magens bei pektrider Dispepsie und Magencarcinom. Keinerlei Wirkung konnte gegenüber dem Typhusbazillus beobachtet werden. Merkwürdig mufs der Endschlufs erscheinen, es dürfe das Saccharin nur als Arzeneimittel betrachtet werden, nie als Nahrungsmittel, sondern höchstens als Gewürz und zwar als „ein nicht ganz ungefährliches“. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 124.)*

Die Atmung des Blutes und der Gewebe, d. h. der Gasverbrauch und die Gasabgabe, also der Gasaustausch derselben unter Luftzutritt, ist von Gréhant und Quinquaud experimentell untersucht worden, wobei sehr interessante Resultate zu Tage kamen. Wurden 100 ccm Luft mit 25 ccm Blut drei Stunden lang unter langsamem Bewegen im verschlossenen Kolben in Berührung gelassen und dann das Gas, d. h. die Luft, abgesaugt, so zeigte sich das Gasgemenge kaum anders zusammengesetzt, als wenn man dasselbe sofort nach dem Zusammenbringen von Luft und Blut abgesaugt hätte, es hatte also keine Atmungsthätigkeit des Blutes stattgefunden.

Ganz anders verliefen jedoch die Dinge, als dem Blute noch 20 g frisches Hundemuskelfleisch zugesetzt wurden. Jetzt zeigte schon nach einstündigem Schütteln die Kohlensäure eine Zunahme von 7 ccm und nach zwei Stunden eine solche von 13 ccm, während der Sauerstoff von Blut und Luft in erheblicher Menge verschwunden und das Blut schwarz geworden war. Unter solchen Umständen wird man den Sitz des mit dem Namen Atmung belegten Gasaustausches nicht im Blut, sondern im Gewebe zu suchen haben und das erstere nur als einen Sanerstoffüberträger betrachten dürfen. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 78.)*

Untersuchungen pathologischer Harne hat Selmi zu Lebzeiten in grofsem Umfange und in der Absicht unternommen, um festzustellen, ob gewisse Vermutungen über das Vorkommen bestimmter Stoffe in jenen berechtigt seien oder nicht. Die betreffenden Arbeiten sind erst jetzt, also lange nach dem Tode des Autors, veröffentlicht worden. Es ergibt sich aus ihnen unzweifelhaft, dafs bei allen infektiösen, mit inneren Zersetzungsprozessen einhergehenden, Erkrankungen in dem Harn eigentümliche Verbindungen mit basischen Eigenschaften, sogenannte Pathoamine, auftreten, welche den Fäulnis- oder Kadaveralkaloiden, den Ptomaïnen, sehr nahe verwandt sind. Dieselben sind nicht nur für jede einzelne Krankheit, sondern sogar für jedes Stadium einer und derselben Krankheit verschieden, so dafs ein sicherer Rückschlufs von diagnostischem

Werte auf die Krankheit und ihr Stadium oft schon zu einer Zeit möglich sein wird, wo eine feste Diagnose auf anderem Wege sich noch nicht feststellen läfst, allerdings aber erst dann, wenn jene Körper und ihre rasche und sichere Abscheidung aus dem Harn viel besser und genauer bekannt sein werden, als dieses heute der Fall ist. Immerhin ist festgestellt worden, dafs in den sogenannten Infektionskrankheiten die von einer Art Fäulnisfermenten erzeugten Pathoamine giftige Wirkungen besitzen und die Gefahr der Krankheit bedingen. Nach ihrem eigenartigen Geruche unterschied Selmi diese giftigen Produkte in nikotinartige, coniinartige, trimethylaminartige und ammoniakalische und glaubte, dafs jede dieser vier Gruppen einer besonderen Art von Zersetzung zugehöre, die eben wieder mit der Art des Fäulniserregers und damit der Krankheit selbst in einem direkten Zusammenhange stehe. *(Annali di Chim. e di Farmac. 1888, Luglio.)*

Die Synthese von Albumin- und Proteïnsubstanzen ist ein heifserstrebtes Ziel der organischen Chemie. Noch nicht erreicht, ist gleichwohl seine Erreichung in die Nähe gerückt worden durch neue Arbeiten von Schützenberger. Schon früher hat derselbe durch Hydratation eine Reihe von Spaltungsprodukten von Albumin, Fibrin, Caseïn, Leim, Epidermissubstanzen u. s. w. erhalten und studiert. Dabei fand er, dafs jeder Proteïnkörper beim Erwärmen mit Barytwasser sich unter Wasseraufnahme spaltet und dabei verschiedene Produkte liefert, welche einer von den drei folgenden Gruppen angehören.

Entweder sind es Produkte der Hydratation von Harnstoff und Oxamid, also Ammoniak, Kohlensäure und Oxalsäure, wobei in der Regel 2 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. der genannten Säuren kommen. In einem zweiten Falle sind es Leucine oder Amidosäuren von der Formel $CnH_2n + 1NO_2$; $n = 6, 5, 4, 3, 2$. Endlich können es sein Leuceïne oder Amidosäuren von der Formel $CnH_2n - 1NO_2$; $n = 4, 5, 6$.

Während die als Amidoderivate der Fettsäuren zu betrachtenden Leucine ihrer Konstitution nach längst erkannt und auf verschiedenen Wegen synthetisch hergestellt worden sind, gilt oder galt beides für die Leuceïne nicht. Erst jetzt ist Schützenberger dahin gelangt, durch sechsstündiges Erhitzen der Zinkverbindungen von Glykokoll oder Alanin, also niederer Leucine, mit einem Überschufs von Äthylenbromür im geschlossenen Rohre bei 140 bis 160° eine braune, halb geschmolzene Masse zu erhalten, welche nach Beseitigung des unveränderten Glykokolls oder Alanins und des überschüfsigen Bromäthylens einen wenig gefärbten, zerfliefslichen, in Weingeist leicht löslichen Körper von der Formel $C_5H_9NO_2$ liefert, welcher alle physikalischen und chemischen Eigenschaften des aus Albumin oder Leim erhaltenen Leuceïns zeigt. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 79.)*

Die Thätigkeit der Mikroorganismen der Schwefelquellen ist von Olivier studiert worden. Er fand, dafs diese Mikroben ihren intracellulären Schwefel verbrauchen, ohne ihn zu oxydieren. Sie erzeugen aus demselben Schwefelwasserstoff und ein Sulfoderivat eines dem Harnstoff isomeren Körpers. Die vollständig neue Beobachtung weist dem Schwefel eine bisher in der Physiologie unbekannt gewesene Rolle zu. Während man sonst angenommen hatte, dafs der Schwefelwasserstoffbildung eine solche von Sulfaten vorausgehen müsse, ist jetzt bewiesen, dafs, so lange jene Mikroorganismen leben, eine Entstehung von Sauerstoffsäuren des Schwefels völlig ausgeschlossen ist, letztere vielmehr erst dann auftreten, wenn jene Mikroben ihre Lebensthätigkeit eingestellt haben und damit die Schwefelwasserstoffquelle versiegt. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 119 u. 121.)*

Dr. G. V.

Natriumsesquicarbonat wird gegenwärtig als Ersatz der gewöhnlichen Soda von englischen Fabrikanten auf den Markt gebracht. Dasselbe besteht aus 1 Mol. Natriumcarbonat, 1 Mol. Natriumbicarbonat und 2 Mol. H_2O, hat also die Formel $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2\,H_2O$.

Erhalten wird das Salz durch Einleiten der nötigen Menge Kohlensäure in eine Sodalösung und Auskrystallisierenlassen der Lösung bei einer Temperatur von über 35° C. Das Natriumsesquicarbonat ist leicht löslich und kann ohne grofse Schwierigkeiten in sehr reinem Zustande erhalten werden. *(Amer. Druggist, Juni 1888, p. 102.)*

Ein äufserst empfindliches Reagenzpapier auf Salzsäure, welches bei weitem empfindlicher sein soll als Lackmuspapier, wird von S. J. Hinsdale folgendermafsen hergestellt: Passende Streifen von ungeleimtem neutral reagierendem Papier (am besten soll sich ein gutes weifses Filtrierpapier eignen) werden mit einer Curcumatinktur (1 Teil Curcuma auf 8 Teile Alkohol) getränkt und auf Fäden getrocknet. Nach dem Trocknen werden die Streifen in ein Bad, bestehend aus einer Mischung von 1 Teil frisch bereitetem Kalkwasser und $1^1/_2$ Teilen destilliertem Wasser, gebracht und wenige Sekunden darauf durch ein Bad von reinem Wasser gezogen, aufgehängt und getrocknet. Die auf diese Weise erhaltenen Papierstreifen besitzen eine tief orangegelbe Farbe, die in ein reines Gelb übergeht, sobald das Papier mit einer nur sehr geringe Mengen freier Säure enthaltenden Flüssigkeit befeuchtet wird. Ungekochtes Wasser zeigt die Reaktion sofort oder nach kurzer Zeit infolge seines Gehalts an freier Kohlensäure, gekochtes Wasser verändert das Papier nicht.

Ein Teil Salzsäure in 150 000 Teilen Wasser kann mit Hilfe dieses Papiers sehr leicht erkannt werden.

Das Reagenzpapier mufs trocken und vor Licht geschützt aufbewahrt werden, aber dennoch verblafst es sehr leicht, es wird daher empfohlen, das Papier immer frisch aus vorrätig gehaltenem Curcumapapier in der oben angegebenen Weise zu bereiten. *(Amer. Druggist, Juni 1888, p. 102.)*

Über die Behaarung der Blätter von Arctostaphylos Uva Ursi herrschen verschiedene zum Teil sich widersprechende Ansichten. Nach den Untersuchungen von Joseph Schrenk konnten an frischen Exemplaren, namentlich an den jüngeren Blättern, Haare reichlich gefunden werden, während an alten Pflanzen sowie auch an den im Handel vorkommenden getrockneten Blättern die Auffindung der Haare schwieriger oder unmöglich war; aber immerhin konnten auch im letzteren Falle die von den abgefallenen Haaren zurückgelassenen Narben bemerkt werden. Was den anatomischen Bau der Haare anbetrifft, so bestehen dieselben nach Schrenk stets aus zwei Zellen und nicht, wie Wiegand angibt, aus einer Zelle. Die untere Zelle ist jedoch meistens sehr kurz und dickwandig, macht aber manchmal auch ein Drittel des ganzen Haares aus. Die obere Zelle ist dünnwandig und nach oben zugespitzt, dieselbe stöfst sich häufig ab. Das Haar ist seiner Form nach sehr verschieden, bald gerade, bald gekrümmt oder wellenförmig; seine Länge kann bis zu 1 mm betragen. *(Amer. Druggist, Juni 1888, p. 102.)*

Die wohlbekannten giftigen Eigenschaften der Ricinussamen haben Dr. H. Stillmark veranlafst, sich eingehender mit denselben zu beschäftigen. Er fand in denselben einen Eiweifskörper, dem er den Namen „Ricin“ gibt, der übrigens an der purgierenden Wirkung der Samen keinen Anteil zu haben scheint. Ricin scheint in eigentümlicher Weise auf das Blut einzuwirken, es bewirkt ein rasches Zusammenballen der roten Blutkörperchen unter Abscheidung einer fibrinähnlichen Substanz.

Ein Teil Ricin ist ausreichend, um in 60 000 Teilen defibriniertem Blut eine Trennung des Serums hervorzurufen, so dafs letzteres leicht ein Filter passieren kann. Die letale Dosis des Ricins wird für einen Menschen von 60 kg Gewicht auf 6 mg berechnet, entsprechend dem Ricingehalt von etwa 10 Ricinussamen, aber es wurden auch Fälle beobachtet, bei denen der Genufs von nur 3 Samen schlimme Folgen nach sich zog, während andererseits auch ein Fall bekannt ist, dafs eine Person 17 Samen gegessen hatte und sich doch wieder erholte. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 944, p. 63.)*

Um Fol. Menthae piperit. von Fol. Menthae viridis leicht und sicher zu unterscheiden, ist nur eine Untersuchung der Drüsenhaare erforderlich. Joseph Schrenk hat die Drüsenhaare mehrerer Mentha-Arten untersucht und dabei gefunden, dafs diejenigen von Mentha piperita stets Mentholkrystalle, meist in grofsen Konglomeraten, enthalten; auch in den Deckblättern des Blütenstandes, in den Kelchblättern und zum Teil auch in den Blumenblättern sind Öldrüsen mit Mentholkrystallen bemerkbar und am besten mit Hilfe des Polariskops zu erkennen. In Mentha viridis dagegen finden sich niemals Mentholkrystalle, auch in anderen Mentha-Arten, wie Mentha rotundifolia, arvensis, sativa und canadensis, waren keine Mentholkrystalle zu finden, wohl aber in Mentha aquatica und Mentha aquatica var. crispa.

Es ist jedoch nicht wahrscheinlich, dafs die in Mentha piperita vorkommenden Krystalle aus reinem Menthol bestehen, dieselben besitzen nämlich eine gelbe Farbe, sind in Alkohol nicht löslich, während doch Menthol darin leicht löslich ist. Sie schmelzen selbst bei 100° C. noch nicht, können aber durch längeres Kochen verflüchtigt werden.

Bemerkenswert ist noch die Dauerhaftigkeit der Krystalle; in einem 1827 gesammelten Herbariumexemplare waren dieselben noch in gleicher Beschaffenheit vorhanden wie in frisch gesammelten Blättern. *(Amer. Druggist, Juni 1888, p. 101.)*

Radix Ginseng von John Henry Wilson. Die Stammpflanzen dieser von den Chinesen als Stärkungs- und Erhaltungsmittel sehr hoch geschätzten und daher teuer bezahlten Wurzel sind Panax Ginseng und Panax quinquefolium. Der Hauptmarkt für die Wurzel ist Shanghai, woselbst fünf Sorten bekannt sind, von denen vier von Panax Ginseng abstammen, während die Stammpflanze der fünften Sorte die in Nordamerika einheimische Panax quinquefolium ist.

Die geschätzteste, oft mit fabelhaften Preisen bezahlte Sorte liefert die in China wild wachsende Panax Ginseng, sie führt den Namen „yah-schan-shen", ist aber nur mit grofsen Schwierigkeiten zu bekommen.

Die chinesische kultivierte Ginsengwurzel, lean-tong-shen genannt, steht ihr am nächsten. Die ausdauernden Wurzeln wachsen sehr langsam, erst nach fünfjährigem Wachstum können sie eingesammelt werden. Die Wurzelfasern werden abgeschnitten, die Oberhaut an den unteren Stellen der Wurzeln abgekratzt und letztere dann an der Luft getrocknet. Die Wurzeln besitzen eine gelbbraune Farbe, an den von der Oberhaut befreiten Stellen sind sie hornartig durchscheinend. Sie besitzen einen angenehmen, aber nur sehr schwachen Geruch, ihr Geschmack ist süfs, schleimig.

Die dritte Sorte ist die koreanische Ginseng, dieselbe ist von ledergelber Farbe und wird ungeputzt mit ihren dünnen, geflochtenen Nebenwurzeln in den Handel gebracht.

Die japanische Ginseng, tong-yan-shen genannt, ist von blafsgelber Farbe und harter, holziger Beschaffenheit.

Die amerikanische Sorte endlich führt den Namen mei-kwah-shen, sie wird in geschältem Zustande in grofsen Mengen in Shanghai eingeführt. Die ungeschälte Wurzel ist runzelig, gewunden und von hellgelber Farbe, die geschälte Wurzel hat ein glattes, glasartiges Aussehen.

Sämtliche fünf Sorten stehen in China in hoher Achtung und finden als Wiederbelebungs- und Stärkungsmittel ausgedehnte medizinische Verwendung. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 941, p. 2.)*

Cassia nicticans, Linné, bekannt unter dem Namen „wild sensitive plant", eine in der Nähe Philadelphias häufig vorkommende Pflanze, ist von Charles S. Gallaher analysiert worden. Das lufttrockene Pulver verlor bei einer Temperatur von 100—110° C. noch 3,7 Proz. Wasser und hinterliefs 4,8 Proz. Asche. Mit Petroläther wurden kleine Mengen flüchtiges Öl und 0,08 Proz. eines wachsartigen bei 58° C. schmelzenden Körpers extrahiert. Äther entzog dem Pulver 5,6 Proz. Harz und Chlorophyll. Das alkoholische Extrakt hinterliefs bei der Behandlung mit Wasser 5,78 Proz. ungelöste harzartige Substanz; in der wässerigen Lösung, die an Petroleum, Spiritus und Chloroform nichts abgab, wurde mit Gelatine und Eisensalzen die Anwesenheit von Tannin (7,44 Proz.) konstatiert. Mit Wasser wurden 17,20 Proz. Extrakt erhalten, welches Dextrin und Gummistoffe, aber keine Glykose enthielt. Gefunden wurden ferner Albumin, Pararabin, Calciumoxalat, Lignin und Cellulose. Alkaloide konnten keine aufgefunden werden, auch Kathartinsäure konnte nicht abgeschieden werden, während hingegen die abführende Wirkung des Pulvers beobachtet und bestätigt werden konnte. *(Amer. Journ. of Pharm. Vol. 60 No. 6, p. 280.)*

Verfälschungen von Succus Liquiritiae. Mr. B. Dyer hat die Asche einer Anzahl verschiedener Süfsholzarten untersucht und mit derjenigen unzweifelhaft echter Sorten verglichen und dabei gefunden, dafs Verfälschungen des Süfsholzsaftes in grofsem Mafsstabe ausgeführt werden. Die echten Sorten enthielten sämtlich beträchtliche Mengen Stärke, die leicht von künstlich zugesetzter Stärke zu unterscheiden war. Die verschiedensten Stärkesorten, wie Weizen-, Gersten-, Reis- und Kartoffelstärke, konnten mit Hilfe des Mikroskops in den gefälschten Sorten aufgefunden werden.

Während der Aschengehalt der echten Sorten zwischen 3 und 5 Proz. schwankte, zeigten die als gefälscht angesehenen nur einen solchen von weniger als 3 Proz., in vier Fällen sogar weniger als 2 Proz. Ein weiterer Unterschied bestand in dem relativen Kaligehalt der Asche, bei den echten Sorten betrug derselbe 34—43 Proz., bei den verfälschten nur 18—30 Proz.

Durch Eindampfen einer Abkochung von Süfsholzwurzel erhielt Mr. Dyer einen Saft, dessen Asche in Bezug auf Menge und Komposition mit der echten Handelssorte fast völlig übereinstimmte. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 944, p. 65.)*

Über die Bestandteile von Grindelia robusta berichtet in „the Pharmaceutical Era", Juni, John L. Fischer: Der Feuchtigkeitsgehalt der gepulverten Pflanze betrug 11,08 Proz. Mit Petroläther wurden 8,5 Proz. nicht flüchtiges, durch Ätzalkalien leicht verseifbares Öl abgeschieden. Äther entzog dem Pulver 10,05 Proz. eines harzartigen Körpers, von dem 2 Proz. in Wasser löslich waren. Diese wässerige Lösung reagierte sauer, sie wurde mit Kaliumbicarbonat neutralisiert, sodann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug reagierte ebenfalls sauer und hinterliefs nach dem Verdunsten Krystalle in Form langer, rhombischer Prismen. Ferner wurde aus dem ätherischen

Auszug des Pulvers ein Alkaloid abgeschieden; dasselbe Alkaloid lieferten auch die weingeistigen und wässerigen Extrakte des Pulvers. Weingeistiges Extrakt wurden 6 Proz., wässeriges Extrakt 13,05 Proz. erhalten, beide Extrakte enthielten auch den oben genannten sauren Körper. Um das Alkaloid in reinem Zustande zu erhalten, wurden 2 Pfund des mittelfeinen Pulvers mit verdünntem und mit Schwefelsäure angesäuertem Alkohol extrahiert, dem spirituösen Auszug wurde auf dem Wasserbade bei möglichst niederer Temperatur der Spiritus entzogen, der wässerige Rückstand mit Ätzkali alkalisch gemacht und letzterer mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers blieben Krystalle des reinen Alkaloides zurück. Das Alkaloid, von Fischer Grindelin genannt, ist von bitterem Geschmack, in Äther, Alkohol und Wasser löslich und wird von den Alkaloidreagentien: Tannin, Kaliumquecksilberjodid, Pikrinsäure, Kaliumdichromat, Jodjodkalium, Gold- und Platinchlorid aus seinen Lösungen ausgefällt. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 943, p. 47.)* *J. Sch.*

C. Bücherschau.

The national formulary of unofficinal preparations. By authority of the American Pharmaceutical Association, 1888.

Der praktische Sinn des Amerikaners hat hier wieder einmal kurzer Hand eine Schwierigkeit beseitigt, welche sich allerorten geltend macht und lästig empfunden wird. Wie bei uns, so sind auch in der nordamerikanischen Union viele Hunderte pharmaceutischer Präparate im Gebrauche, welchen die Landespharmakopöe die Ehre einer Aufnahme nicht erwiesen hat. Gleichwohl mufste es wünschenswert erscheinen, dafs für alle solche Mittel gleichmäfsige Bereitungsvorschriften beobachtet werden. Wir benutzen in solchen Fällen die verschiedenen Supplemente, Universalpharmakopöe, Manuale und sonstigen Sammelwerke, welche an sich ja sehr schön und gut, aber leider mit keiner allgemeinen Geltung ausgestattet sind. Man darf weder erwarten noch wünschen, dafs der ganze, kaum übersehbare Schwarm jener Mittel in eine Pharmakopöe aufgenommen werde, mufs es aber gewifs freudig begrüfsen, wenn wenigstens indirekt auf diesem Gebiete Ordnung geschaffen wird in der Weise, wie es der nordamerikanische Apotheker-Verein hier gethan hat, indem in einem handlichen Büchlein kurz gefafste praktische Vorschriften zu 435 pharmaceutischen Präparaten in alphabetischer Anordnung der mit lateinischen Überschriften versehenen Artikel vereinigt und mit der Autorität des Vereins versehen herausgegeben worden sind. Die Ähnlichkeit dieses Vorgehens mit demjenigen des Deutschen Apotheker-Vereins bezüglich der von Zeit zu Zeit im „Archiv“ erscheinenden und von der Vereinspharmakopöekommission ausgearbeiteten Fassungen neuer Mittel springt zu sehr in die Augen, als dafs man nicht versucht sein sollte, zu glauben, das letztere habe jenem zum Vorbilde gedient. Drogen und reine Chemikalien berücksichtigt das „Formulary“ nicht.

Heidelberg. *Dr. Vulpius.*

Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik, herausgegeben von Dr. W. J. Behrens. Bd. 5, Heft 2. Braunschweig, H. Brohn.

Vom 5. Bande liegt jetzt das zweite Heft vor. Da über diese Zeitschrift bereits eingehend von mir referiert ist, so dürfte hier eine Wiedergabe des reichhaltigen Inhalts angezeigt sein.

Von Originalarbeiten bringt das Heft: Dippel, über das neue grofse Stativ I^a und über Apochromate und Kompensationsokulare aus der Werkstatt des Karl Reichert in Wien. — Czapski, über neue Okulare und Objektive von C. Zeifs-Jena. — Möller, über mikrophotographische Methoden. — Garbini, über neue Dampfbäder und Dampfentwickler, über Doppelfärbungen mit Anilinblau und Safranin und über Einschlufs für homogene Immersionen. — Kostschenke, über das Beschneiden mikroskopischer Objekte. — Wothschall bringt den Schlufs seiner gröfseren Arbeit über die mikrochemischen Reaktionen des Solanin. Von den verschiedenen Reagentien möge die Anwendung des Schwefelsäure-Monhydrats erwähnt sein. Das Verfahren setzt die Entfernung von Fetten und Harzen aus den mikroskopischen Objekten durch Äther voraus. Zu diesen Schnitten setzt man einen Tropfen der konz. H_2SO_4 und bemerkt einen raschen Farbenwechsel. Zuerst tritt an den Stellen, wo Solanin lagert, eine gelbe Färbung auf, welche allmählich röter wird, dann eine violette Nuance annimmt und nach Verlauf von ca. $^1/_2$ Stunde ins gräuliche übergeht. Das Solanin findet sich in den Kartoffelkeimen und in der Nähe der Augen nicht keimender Kartoffeln; ebenso in der Rinde von Solanum dulcamara. Solanin wird durch Alkohol gelöst und durch Fäulnis zerstört, daher findet sich der Körper nicht in Alkoholpräparaten, sondern nur in lufttrockenen Drogen.

Von den kleineren Mitteilungen berichtet Klein über ein neues Exkursionsmikroskop, dessen Stativ an dem Spazierstock befestigt werden kann. Sodann Weil über Herstellung von Knochenschliffen mit Erhaltung der Weichteile. Auf die Referate und Besprechungen, sowie auf den sehr vollständigen Nachweis der neuesten Litteratur kann hier wohl nicht weiter eingegangen werden. Es sei dagegen nochmals auf den reichen Inhalt dieser Zeitschrift aufmerksam gemacht.

Marpmann.

Von den **„natürlichen Pflanzenfamilien“** der Herren Professoren A. Engler und S. Prantl sind Lieferung 18 (II. Teil, 1. Abteilung) und 19 (III. Teil, 2. Abteilung) erschienen. Die erstere bringt die Fortsetzung von den Fagaceae (bearbeitet von Prantl), die Ulmaceae und Moraceae bis zu den Cannaboideae (Humulus) von Engler mit 169 Einzelbildern in 36 Figuren und einer Holzschnitttafel (alte Bäume von Castanea vulgar. Lam. am Ätna darstellend). Die 19. Lieferung enthält die Fortsetzung der Ranunculaceae, Lardizabalaceae, Berberidaceae, Menispermaceae, Calycanthaceae von Prantl und die Einleitung zu den Monimiaceae von F. Pax-Breslau mit 107 Einzelbildern in 27 Figuren. Bei Behandlung der Familien und Gattungen sind die bei Besprechung der vorhergehenden Lieferungen aufgeführten Rubriken in gleicher Reihenfolge beibehalten. Unter den 5 zu den Fagaceae gehörigen Gattungen zählen Fagus, Castanea und Quercus zu den namentlich in der nördlichen extratropischen Flora auftretenden, die Gattungen Pasania und Nothofagus zu den rein tropischen. Hieran schliefsen sich die in beiden Florenreichen fast überall verbreiteten Ulmaceae mit 12 Gattungen und die Moraceae mit ihren zahlreichen Gattungen und Spezies, die im tropischen

Amerika die stärkste Vertretung finden. Die 19. Lieferung beginnt mit den Ranunculaceae, die in ihrer übergrofsen Mehrzahl in Europa einheimisch, aber auch in den Tropen und den antarktischen Gebieten gefunden werden. Sie zerfallen in die 3 Unterabteilungen Paeonieae, Helleboreae und Anemoneae mit 27 Gattungen. Von den Berberidaceae (mit 8 Gattungen) sind Berberis und Epimedium auch in der nördlichen Hemisphäre verbreitet. Calycanthus, in Japan, Kalifornien und in Nordamerika einheimisch, ist bei uns als Zierstrauch eingeführt, die Menispermaceae dagegen gehören überwiegend den Tropen beider Hemisphären an, nur wenige unter den 56 Gattungen Nordamerika. Die Monimiaceae sind ausschliefslich Bewohner der tropischen und subtropischen Gebiete. Für die Vortrefflichkeit der Bilder wie des Textes bürgen die Namen der Heren Bearbeiter.

Jena. *Bertram.*

Encyklopädie der Naturwissenschaften, herausgegeben von Professor Dr. W. Förster u. s. w. — Erste Abteilung, 54. Lieferung, enthält: Handwörterbuch der Zoologie, Anthropologie und Ethnologie. 22. Lieferung. — Breslau, Eduard Trewendt. 1888. 128 S. in gr. 8⁰.

Vorliegende neue Lieferung, von „Merodon“ bis „Mya“ reichend, bringt uns in gewohnter Weise eine reiche Auswahl der interessantesten Artikel, unter welchen die illustrierten Abhandlungen über „Mollusken“ und „Muscheln“ von Prof. E. von Martens ohne Zweifel von hervorragender Bedeutung sind. Als nicht minder wichtige Beiträge seien von längeren Artikeln beispielsweise die folgenden erwähnt: „Miao-tse“ (ein merkwürdiger Völkerstamm des südlichen Chinas), „Milch“, „Milvinae“ (Unterfamilie der Falken), „Mirditen“ (Völkerstamm des Krabagebirges), „Miris“ (wilde Völkerschaft in Assam), „Mövchen“ (Möven- oder Kreuztauben), „Mongolen“, „Monostomidae“ (Familie der Saugwürmer), „Moschidae“ (Moschustiere), „Motu“ (Volksstamm auf Neu-Guinea), „Mpongwe“ (Volk im westlichen Äquatorial-Afrika), „Mucin“, „Mulatten“, „Murex“ (Meerschnecke), „Mus“, „Muskelsystem“, „Mustela“ u. s. w. — Wie sehr die Verlagsbuchhandlung bemüht ist, das grofse Unternehmen zu fördern, geht wiederum aus dem Umstande hervor, dafs sie drei neue Mitarbeiter, sämtlich in Berlin, gewonnen hat: Dr. R. Neuhaufs für Anthropologie, Dr. J. Dewitz für allgemeine Anatomie und B. Dürigen für Geflügelkunde.

Zweite Abteilung, 46. und 47. Lieferung, enthalten: Handwörterbuch der Chemie. 26. und 27. Lieferung. — Breslau, Eduard Trewendt, 1887 und 1888. Je 128 S. in gr. 8⁰.

In diesen beiden Lieferungen wird die Abhandlung „Kohlenhydrate“ von Prof. B. Tollens in Göttingen zum Abdruck gebracht — eine Arbeit von so grofsem Umfange, dafs Lief. 26 ganz, Lief. 27 reichlich zur Hälfte von ihr eingenommen werden. Mit welcher Gründlichkeit Verfasser seine Aufgabe bewältigt hat, zeigt schon ein Blick auf die von ihm angeführte Litteratur, welche nicht weniger als 1192 Citate auf 15 Seiten umfafst! Dafs von dieser wichtigen Publikation die Verlagsbuchhandlung eine erweiterte Buchausgabe soeben vorbereitet, wird gewifs freudig begrüfst werden. — Es folgt eine Abhandlung über „Kohlenoxydkalium“ von Dr. R. Nietzki (17 S.), endlich der Anfang (42 S.) einer Arbeit über „Kohlenstoff“ aus der Feder eines neuen Mitarbeiters, des Dr. Felix Ahrens in Kiel.

A. Geheeb.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

1888. September. 2

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XV. Jahrgang, Bd. 226, Hft. 18. (3. Reihe, Bd. 26, Hft. 18.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins
herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin.
Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

Inhalt:

A. Originalmitteilungen.

Seite
G. Vulpius, Über den Umfang unserer Pharmakopöe 809
Paul Graf, Die Bestandteile des Kakaofettes 830

B. Monatsbericht.

Seite
G. T. Hartshorn und C. L. Jackson, Über Anilintrisulfosäure 846
A. Marquardt, Über Wismutalkyle 847
A. Kossel, Über eine neue Base aus dem Pflanzenreich . 847
Th. Weyl, Die Wirkung künstlicher Farbstoffe auf den tierischen Organismus 847
F. Krafft, Über Isolierung der höheren Normalparaffine . . . 848
A. Ladenburg, Über Pyridin- und Piperidinbasen 848
C. Lüdeking, Ein Beitrag zum Chemismus der Verbrennung 848
F. Knapp, Bildung von Ultramarinblau auf nassem Wege 849
Prof. J. R. Green, Über vegetabilische Fermente 850
Mr. Arthur Lister, Über die Nahrung und das Plasmodium zweier Myxomyceten 850
de Rey-Pailhade, Philothion 850
Yacoubian, Antipyrinreaktionen 851
Millau, Verfälschung v. Olivenöl mit Baumwollsamenöl . . . 851
Millau, Der Nachweis von Sesamöl im Olivenöl 851
Brullé, Zum Nachweis einer Verfälschung des Olivenöls . 851
Denigès, Eine neue Reaktion der Harnsäure 852
Voiry, Die näheren Bestandteile des Kajeputöls 852

C. Bücherschau.

Seite
Universalpharmakopöe von Dr. Br. Hirsch 852
Jahresbericht über die Fortschritte in der Lehre von den pathogenen Mikroorganismen, umfassend Bakterien, Pilze und Protozoen, von Dr. med. P. Baumgarten, a. o. Professor an der Universität Königsberg 853
Köhler's Medizinalpflanzen . 854
Anthropologie mit Berücksichtigung der Urgeschichte des Menschen, dargestellt von Dr. Moritz Alsberg. . . . 854
Grundriſs der Zoologie von Dr. P. Brunbauer, kgl. Lehrer an der Münchener Realschule 856
Grundzüge der Chemie u. Naturgeschichte, II. Teil, Zoologie 856

Ausgegeben den 30. September.

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen, 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 ℳ.

Alle Beiträge für das „Archiv“ sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstrafse No. 3/4, einzusenden.

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3400 — Mk. 10 Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv“ entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämtlicher Gefäfse u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäfse. [25]

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franko.

Alle Sorten **Carbolsäure, Desinfections-Pulver, Carbolsäure-Kalk, Absorptions-Pulver, Naphtalin, Carbolineum, Eisenlack, Schmiedepech, Wagenfette** offerirt die Chem. Fabrik [*]

Schönefeld bei Leipzig:

Dr. Max Berend.

Preislisten gratis und franco.

Syrup. Rub. Id.

Ph. G. 2, garantirt rein, aus selbstgepressten Beeren, ohne Nachpressung, durch billigeren Einkauf von Himbeeren von jetzt ab 50 kg = 42 Mk., 100 kg = 82 Mk., bei grösseren Mengen 100 kg = 80 Mk. Alles per compt. **Succ. Rb. Id.,** klar filtrirt, von dunkler Farbe und kräftigem Aroma, zu Tagespreisen.

St. Goar. [*] Apoth. Meyer.

C. Flick, Apotheker, Caub a. Rh.

empfiehlt:

garantiert reine **Rheinweine** (weifse und rote) zu 60 ₰ bis 2 ℳ p. Lit. u. 85 ₰ bis 2,40 ℳ p. Fl. Kleinster Versand in Fässern 25 Lit., in Kisten 12 Fl. Preisliste kostenfrei. — Ferner **Blutegel** zu bekannten Preisen. [7]

Gichtpapier, [6]

transpar. engl., Menthol- und Ichthyol-Gichtpapier, vorzügl. und billigst.

Pyrophosphors. Eisenwasser, kohlensaur. Brom-, Lithion-, Salicylnatron-, Bitterwasser u. s. w. stellt billigst dar u. empfiehlt

Berka a/Ilm. **C. A. Lincke.**

// ARCHIV DER PHARMACIE.

26. Band, 18. Heft.

A. Originalmitteilungen.

Über den Umfang unserer Pharmakopöe.

Von G. Vulpius.

Was bei einer Vergleichung der heute in den einzelnen Staaten geltenden Pharmakopöen zuerst und am allermeisten auffällt, das ist unstreitig die aufserordentliche Verschiedenheit ihres Umfanges. Hier dünne Hefte, nur wenige hundert Arzeneimittel aufführend, dort dickleibige Bücher, einige tausend Medikamente umfassend. Es wäre aber wohl irrig, hieraus einen Rückschlufs zu ziehen auf die Gröfse des ganzen Arzeneischatzes der betreffenden Länder in dem Sinne, als ob aufser den in die Pharmakopöen derselben aufgenommenen Arzeneimitteln weitere dort weder bekannt, noch im Gebrauch seien. Es ist vielmehr ziemlich wahrscheinlich, dafs in der Zahl der den wirklichen Arzeneischatz der einzelnen Völker bildenden Heilmittel ein geringerer Unterschied stattfinden wird, als es bei Vergleichung des Inhaltes der einzelnen Pharmakopöen den Anschein hat.

Man wird also den Grund des so verschiedenen Umfanges der letzteren in den von einander abweichenden Grundsätzen suchen müssen, welche für die Auswahl der aufzunehmenden Mittel mafsgebend waren. Da sind es nun zwei entscheidende Hauptrichtungen, welche zur Geltung kamen. Entweder stellte man sich auf den rein praktischen Standpunkt, überhaupt alle diejenigen Arzeneistoffe aufzunehmen, welche thatsächlich in dem Geltungsbezirk der betreffenden Pharmakopöe sich im Gebrauch befinden, um so die gleichmäfsige Beschaffenheit jedes zur Verordnung kommenden Arzeneimittels in allen Apotheken zu sichern, oder aber man glaubte in einer Landespharmakopöe den zu einer bestimmten Zeit und in einem bestimmten Lande herrschenden pharmakotherapeutischen Lehrmeinungen bis zu einem gewissen Grade Ausdruck geben und zu möglichst allgemeiner Geltung verhelfen zu sollen. Dem ersten Grund-

satze folgt der französische Codex, dem zweiten u. a. die heutige deutsche Pharmakopöe, deren Vorrede ausdrücklich betont, dafs eine ganze Reihe der in der ersten Ausgabe enthaltenen Arzeneimittel den inzwischen zur Geltung gelangten Anschauungen der Heilwissenschaft nicht mehr entspreche und deswegen aus der Pharmakopöe habe entfernt werden müssen.

Es ist nicht meine Aufgabe, die Gründe, welche für die eine oder die andere Anschauung sprechen, zu erörtern und die mit beiden verknüpften Vorteile und Nachteile gegeneinander abzuwägen, dagegen steht es wohl aufser Zweifel und liegt in der Natur der Dinge, dafs eine Pharmakopöe, welche in einer gewissen Richtung die gerade herrschenden Ansichten der therapeutischen Wissenschaft widerspiegeln soll, insofern ihrer Zeit etwas vorauseilen wird, als ihr Standpunkt nicht von allen in der Praxis stehenden Ärzten geteilt werden kann, und zwar nicht allein deshalb, weil eine grofse Zahl der letzteren ihre wissenschaftliche Fachbildung in einer früheren Zeit genossen hat, sondern noch aus dem weiteren Grunde, weil auch zu einer und derselben Zeit die pharmakotherapeutischen Anschauungen nicht überall die nämlichen sind, von den gleichzeitig bestehenden Lehrmeinungen aber naturgemäfs die eine bei Ausübung eines Einflusses auf die Abfassung der Pharmakopöe ein gewisses Übergewicht behaupten wird.

Nachdem unsere neue Pharmakopöe nun etwa sechs Jahre in Geltung ist, schien es nicht uninteressant, einmal nachzuforschen, in welchem Grade die in ihr aufgenommenen und die allgemein gebrauchten Arzeneimittel sich decken. Als besonders geeignete Stellen für solche Erhebungen mufsten im allgemeinen klinische Apotheken erscheinen, einmal, weil dort in der Regel eine so sehr ins einzelne gehende Buchführung vorhanden ist, dafs sich die notwendigen Angaben verhältnismäfsig leicht zusammenstellen lassen, dann aber auch, weil hier zumeist jeder Handverkauf und damit eine hauptsächliche Nötigung zur Weiterführung obsoleter Artikel wegfällt, endlich aber, weil die verordnenden Ärzte zugleich diejenigen sind, welche die Ausbildung der jungen Mediziner leiten. Gerade aus letzterem Grunde wird man annehmen dürfen, dafs Mittel, welche hier noch zur Anwendung gelangen, auch nach einer längeren Reihe von Jahren nicht ganz verschollen sein werden, mögen sie nun in der Pharmakopöe stehen oder nicht.

Unter den schon an und für sich nicht besonders zahlreichen klinischen Apotheken mufste aber noch eine bestimmte Auswahl ge-

troffen werden, weil einzelne derselben gleichzeitig als öffentliche Apotheken dem Publikum unbeschränkt zur Verfügung stehen, jedes einlaufende Rezept anfertigen und Handverkauf treiben, also für den beabsichtigten statistischen Zweck weniger geeignet sind. Zum Glück aber befinden sich rein klinische Dispensieranstalten gerade an den Krankenhäusern der gröfsten deutschen Universitäten, so dafs die getroffene Auswahl von fünf solcher Krankenhausapotheken Hochschulen entspricht, welche zusammen von mehr als der Hälfte aller in Deutschland Medizin Studierenden besucht sind.

Das Ergebnis einer solchen Umfrage wird stets beeinflufst werden von der Art ihrer Veranstaltung. Das einfache Verlangen nach Bezeichnung aller in einer bestimmten Apotheke gebrauchten Mittel schliefst einen zu grofsen Anspruch an Zeit und Mühe des Anwortgebers in sich, ganz abgesehen von der subjektiv verschiedenen Gedächtnistreue. Es wurde daher im Mai dieses Jahres eine alphabetisch geordnete, mechanisch vervielfältigte Liste versandt, worin alle Mittel Aufnahme gefunden hatten, welche sich in einer der beiden bisherigen Ausgaben der deutschen Pharmakopöe, ferner in den dazu erschienenen Supplementen, in Fischer's „Neuere Arzeneimittel“ und in dem Generalkatalog einer gröfseren klinischen Apotheke vorfanden. Diese Sendung war von der an den betreffenden Vorstand der einzelnen Krankenhausapotheken gerichteten Bitte begleitet, auf der Liste alle diejenigen Mittel zu durchstreichen, welche seit Jahresfrist in jenen Apotheken weder als solche verordnet wurden, noch zur Herstellung eines verordneten Mittels gedient hatten.

Auf diese Weise wurde den in Anspruch Genommenen verhältnismäfsig die geringste Mühe verursacht und zugleich eine sehr erschöpfende Auskunft gewonnen, für deren überall in der liebenswürdigsten und entgegenkommendsten Weise erfolgte Erteilung den darum angegangenen Herren Kollegen hiermit an dieser Stelle der beste Dank ausgesprochen sei. Auch der weiteren Bitte um Bezeichnung etwa sonst noch gebrauchter, in der Liste nicht enthaltener Mittel wurde bereitwillig entsprochen, doch zeugte die bescheidene Zahl der in dieser Weise noch nachgetragenen Artikel deutlich für die grofse Vollständigkeit der Liste selbst.

Aus den eingegangenen, mit Durchstrichen und einzelnen Zusätzen versehenen Listen wurde dann ein die Ergebnisse dieser Umfrage wiedergebendes Hauptverzeichnis zusammengestellt, welches nachfolgend mit-

geteilt werden soll und zu dessen Erklärung einige Bemerkungen vorausgeschickt werden müssen, während die sich aus seinem Inhalte ergebenden Schlüsse später angereiht werden sollen.

Von den hinter den Namen der alphabetisch geordneten Arzeneimittel befindlichen fünf senkrechten Reihen bezieht sich die erste, mit „A" bezeichnete, auf die in der neuesten deutschen Pharmakopöe enthaltenen Artikel, die Angaben der Reihe „B" betreffen die aus der ersten Ausgabe der Pharmakopöe nicht in die zweite mit herübergenommenen Mittel, während die Spalte „C" für ältere, in keiner der beiden deutschen Pharmakopöen recipierte Dinge gilt und „D" auf neuere nicht pharmakopöeische Mittel Bezug nimmt. Für die Einreihung eines Artikels unter die älteren oder unter die neueren Mittel war im allgemeinen die Beantwortung der Frage mafsgebend, ob derselbe schon vor einem Jahrzehnt als Arzeneimittel gebraucht und gekannt war oder nicht. Die letzte, mit „T" überschriebene, Reihe endlich ist bestimmt, zu veranschaulichen, ob ein Mittel, welches Aufnahme in die Liste gefunden hat, auch in der Tierarzeneikunde Verwendung findet.

Die einzelnen in das Fachwerk eingetragenen Ziffern bezeichnen die Zahl der Krankenhausapotheken, in welchen ein bestimmtes Mittel während des letzten Jahres gebraucht wurde, wobei nochmals daran erinnert sein mag, dafs sich die gemachten Erhebungen aber nur auf fünf solche Dispensieranstalten beschränkten, bei den Tierarzeneimitteln, welche als solche ja hier nur nebenbei in Betracht kommen, sogar nur die Verhältnisse an zwei tierärztlichen Hochschulen mit eigenen Apotheken berücksichtigten. Es sind dieses aber Tierarzeneischulen gröfserer deutschen Staaten, deren Apotheken zu den bedeutenderen ihrer Art gehören und von welch' letzteren die eine auch eine grofse Anzahl von Tierärzten des betreffenden Landes mit Vorräten von Tierarzeneimitteln versorgt.

Selbstverständlich sind von den auf den versandten Fragebogen verzeichnet gewesenen, in keiner bisherigen Ausgabe unserer Pharmakopöe enthaltenen Mitteln nur diejenigen in nachstehende Tabelle aufgenommen worden, für welche doch mindestens aus einer der befragten Apotheken ein thatsächlicher Gebrauch gemeldet wurde, alle anderen aber weggeblieben. Wurde aber der Gebrauch eines pharmaceutischen Präparates bejaht, so wurde auch das zu seiner Darstellung dienende Material als im Gebrauch befindlich eingetragen, so dafs also z. B. die

Verordnung von Tinctura Cannabis Indicae auch den Gebrauch von Extractum und Herba Cannabis in sich schliefst.

Andererseits war es für den Zweck dieser kleinen Statistik notwendig, die Mittel unserer beiden Pharmakopöeausgaben sämtlich in das folgende Verzeichnis aufzunehmen, mochten dieselben nun irgendwo im Gebrauche sein oder nicht. In letzterem Falle findet sich in der ersten oder zweiten Spalte auf der betreffenden Zeile eine Null eingezeichnet.

Wenn die Gesamtzahl der Artikel der ersten, für die neueste Pharmakopöe geltenden Spalte nicht ganz genau mit der Anzahl der im Haupttexte der Pharmakopöe wirklich enthaltenen Mittel übereinstimmt, sondern noch um einige wenige darüber hinausgeht, so rührt dieses einmal daher, weil hier einzelne Chemikalien eingereiht sind, welche in der Pharmakopöe bei den Reagentien stehen, aber auch zur Abgabe gelangen, und sodann wirkte in gleichem Sinne noch der Umstand, dafs an Stelle des einzigen Artikels „Vinum“ der Pharmakopöe in der nachfolgenden Liste mehrere einzelne Weinsorten aufgeführt worden sind. Umgekehrt wurde von Berücksichtigung verschiedener Sorten eines Mittels abgesehen, wenn, wie bei Cortex Chinae und Manna, die Pharmakopöe selbst jene ignoriert hat.

	A.	B.	C.	D.	T.
Acetonum				3	
Acetum	4				2
„ aromaticum	5				
„ Colchici		1			1
„ Digitalis	3				
„ purum		4			
„ pyrolignos. crud.	5				1
„ „ rectificat.	5				1
„ Rubi Idaei		1			
„ Sabadillae			2		
„ Scillae	5				
Acid. aceticum	5				1
„ „ aromatic.		2			
„ „ dilutum	5				1
„ arsenicosum	5				1
„ benzoicum	5				
„ boricum	5				2
„ carbolicum	5				2
„ „ crudum	5				1
„ „ liquefact.	5				1
„ chloro-aceticum				3	
„ chloro-nitrosum		3			
„ chromicum	5				1
„ citricum	5				
„ formicicum	5				1
„ gallicum				2	
Acid. hydrobromicum				2	
„ hydrochloricum	5				2
„ „ crudum	5				1
„ „ dilutum	5				
„ hydrocyanicum			2		
„ lacticum	5				
„ nitricum	5				1
„ „ crudum		5			1
„ „ dilutum		4			
„ „ fumans	5				2
„ oleïnicum				4	
„ osmicum				5	
„ oxalicum				5	
„ phosphoricum	5				1
„ picricum				4	
„ pyrogallicum	3				
„ rufigallicum				2	
„ salicylicum	5				1
„ sozolic. (Aseptol)				2	
„ stearinicum			1		
„ succinicum		0			
„ sulfanilicum				1	
„ sulfo-ichthyolic.					1
„ sulfuricum	5				1
„ „ dilutum	5				
„ „ fumans		1			

	A.	B.	C.	D.	T.		A.	B.	C.	D.	T.
Acid. sulfurosum . . .				3		Aqua carbolisata . . .	4				1
„ tannicum	5				2	„ Chamomillae . . .		1			
„ tartaricum	5					„ „ concentr. .		0			
Aconitinum				1		„ chlorata	5				
Adeps benzoïnatus . .				2		„ Cinnamomi	5				
„ Lanae (Lanolin.)				5	2	„ „ spirituosa		3			
„ suillus	5				2	„ communis		2			2
Aerugo		1			1	„ destillata	5				
Aether	5				2	„ Florum Aurantii	5				
„ aceticus	5				1	„ Foeniculi	5				1
„ bromatus				1		„ foetida antihyst. .		1			
„ cantharidatus . .			2			„ Kreosoti		2			
„ Petrolei		4			1	„ Lauro-Cerasi . .		4			
„ phosphoratus . .			1			„ Melissae	1				
Aethylenum chlorat. .		1				„ „ concentr. .		2			
Agaricinum				5		„ Menthae crispae	4				
Alcohol amylicum . . .				3		„ „ piperitae .	5				
„ methylicum . . .				4		„ „ pip. spirit.		1			
Aloë	5				2	„ Opii		0			
Alumen	5				2	„ Petroselini		4			
„ ustum	4					„ phagedaenica . .		1			
Alumina hydrata . . .		2				„ „ nigra . . .		1			
Aluminium acetic.-tart.				3		„ Picis	3				
„ sulfuricum	5					„ Plumbi	5				
Ammoniacum	5				1	„ „ Goulardi .		2			
Ammonium bromatum	5				1	„ Rosae	4				
„ carbonicum . . .	5					„ Rubi Idaei		0			
„ „ pyroleos. .		0				„ „ concentr. .		0			
„ chloratum	5				2	„ Salviae		0			
„ „ ferratum .	4				1	„ „ concentr. .		1			
„ jodatum				4		„ Sambuci		0			
„ phosphoricum . .		1				„ „ concentr. .		2			
„ sulfo-ichthyolic. .				5	1	„ Tiliae		2			
„ sulfuricum			1			„ „ concentr. .		1			
Amygdalae amarae . .	5					„ Valerianae		0			
„ dulces	5					„ vulneraria spirit.		1			
Amylenum hydratum .				4		Arbutinum				1	
Amylium nitrosum . .	4					Argentum chloratum .				2	
Amylum Marantae . .		1				„ foliatum	2				
„ Tritici	5				1	„ nitricum	5				2
Anilinum				2		„ „ c. Argent. chlor.				3	
„ sulfuricum				2		„ „ c. Kal. nitrico .	5				
Anthrarobinum				2		Asa foetida	5				1
Antidotum Arsenici . .	1					Atropinum		0			
Antifebrin. (Acetanilid)				5	2	„ salicylicum				1	
Antipyrinum				5	2	„ sulfuricum	5				2
Apomorphinum hydrochloricum	5				2	Auripigmentum			1		
Apparat. ad Fonticulos			1			Auro-Natrium chlorat.	2				
Aqua Amygd. amarar.	5				1	Aurum chloratum . . .			4		
„ „ amar. dilut.		4				„ foliatum		1			
„ aromatica		0				Bacilla Tupelo				2	
„ Calcariae	5				1	Balsamum Canadense .			5		
						„ Copaivae	5				1

	A.	B.	C.	D.	T.
Balsamum Nucistae	3				
„ Peruvianum	5				2
„ Tolutanum		5			
Baryum chloratum		4			
„ nitricum	5				
Bebeerinum sulfuricum				1	
Benzinum Petrolei	5				2
Benzoë	5				
Benzolum	4				
Bismarck-Braun				3	
Bismutum carbonicum			1		
„ salicylicum				2	
„ subnitricum	5				
„ valerianicum		1			
Boletus cervinus					1
Bolus alba	5				
„ rubra					1
Borax	5				2
Bromalum hydratum				1	
Bromum	4				
Bulbus Scillae	5				
Butylo-Chloral. hydrat.				3	
Cacao			3		
Cadmium sulfuricum		2			
Calcaria chlorata	5				2
„ saccharata				1	
„ usta	5				
Calcium carbonicum	5				2
„ chloratum			3		
„ hydrosulfurat.			1		
„ hypophosphoros.			2		
„ lacto-phosphoric.				1	
„ phosphoricum	4				1
„ „ crudum	1				2
„ sulfuratum			1		
„ sulfuricum ust.	3				
Camphora	5				2
„ monobromata				3	
Cannabinum tannicum				2	
Cantharides	5				2
Carbo animalis		3			
„ Ligni	4				1
Carboneum sulfuratum	4				
Caricae		1			
Carrageen	4				
Caryophylli	5				
Castoreum Canadense	3				
„ Sibiricum		1			
Catechu	5				
Causticum Viennense			2		
Cera alba	5				
„ flava	5				
Ceratum Aeruginis		0			

	A.	B.	C.	D.	T.
Ceratum Cetacei	2				
„ „ rubrum	1				
„ Myristicae		2			
„ Resinae Pini		1			
Cerium oxalicum				2	
Cerussa	5				1
Cetaceum	5				
„ saccharatum		0			
Charta nitrata	4				
„ resinosa		3			
„ sinapisata	4				
Chinidinum				1	
Chininum		0			
„ bisulfuricum	2				
„ ferro-citricum	5				
„ hydrobromicum				2	
„ hydrochloricum	5				1
„ salicylicum				1	
„ sulfuricum	5				2
„ tannicum		5			
„ valerianicum		0			
Chinioidinum	3				
Chinolinum				2	
„ tartaricum				3	
Chloralum hydratum	5				2
Chloroformium	5				2
„ e. Chloral. hydr.				3	
Chorda carbolisata				2	
Chrysarobinum	5				
Cinchoninum		0			
„ sulfuricum		1			
Cocaïnum hydrochlor.	5				1
Coccionella	5				
Codeïnum	4				
„ hydrochloricum			2		
„ phosphoricum			1		
Coffeïno-Natr. benzoic.				5	
„ „ salicylic.				5	
Coffeïnum	5				
Colchicinum				1	
Colla Piscium		3			
Collodium	5				2
„ cantharidatum	5				1
„ elasticum	5				
Collyrium adstring. lut.			1		
Colophonium	5				1
Conchae praeparatae		3			
Congopapier				3	
Coniinum		1			
Cortex Cascarillae	5				
„ Chinae	5				1
„ Cinnamomi Cass.	5				
„ „ Zeylanici		2			

	A.	B.	C.	D.	T.
Cortex Condurango . .	5				
„ Coto				1	
„ Frangulae	4				
„ Fructus Aurantii	5				1
„ „ Citri	5				
„ „ Juglandis .		1			
„ Granati	4				1
„ Mezerei		1			
„ Piscid. Erythrinae				1	
„ Quassiae			1		
„ Quebracho				4	
„ Quercus	4				1
„ Quillayae				2	
„ Rhamni Purshian.				3	
Cotoïnum				2	
Creolinum				4	1
Creta			4		1
Crocus	5				
Cubebae	5				
Cumarinum				1	
Cuprum aceticum . . .		3			
Cuprum aluminatum .		2			1
„ hydrocarbonic. .			1		
„ oxydatum	3				
„ sulfo-carbolicum				1	
„ sulfuricum	5				
„ „ crudum . .	5				2
„ „ ammoniat.		2			
Curare				5	
Decoctum Sarsaparill. comp.	5				
Dextrinum		1			
Digitalinum			1		
Duboisinum sulfuric. .				3	
Elaeosacchara	4				
Electuarium e Senna .	4				
„ Theriaca		0			
Elemi		4			
Elixir. amarum	2				
„ Aurantior. comp.	5				
„ e Succo Liquirit.	4				
„ Proprietat. Parac.		1			
Emplastr. ad Fonticul.		1			
„ adhaesivum . . .	5				1
„ „ anglicum .		5			
„ Ammoniaci . . .		1			
„ aromaticum . . .		1			
„ Belladonnae . . .		0			
„ Cannabis Indic. .			1		
„ Cantharid. ordin.	5				1
„ „ perpetuum	5				
„ Cerussae	4				
„ Conii		1			

	A.	B.	C.	D.	T.
Emplastrum Conii ammoniatum		1			
„ consolidans . . .			1		
„ foetidum		0			
„ fuscum		2			
„ „ camphorat.	2				
„ Galbani crocatum		2			
„ Hydrargyri	5				
„ Hyoscyami		1			
„ Lithargyri	5				
„ „ composit. .	5				
„ „ molle . . .		3			
„ Meliloti		2			
„ Mezerei canthar.		1			
„ Minii rubrum . .		1			
„ opiatum		2			
„ oxycroceum . . .		1			
„ Picis			2		
„ „ irritans . . .		1			
„ saponatum	4				
Emulsio Amygdalar. comp.		1			
Eosinum				4	
Erythrophloein hydrochlor.				1	
Eucalyptolum				1	
Euphorbium	5				2
Extractum Absinthii .	5				
„ Aconiti	3				1
„ Aloës	5				1
„ „ Acid. sulf. corr.		0			
„ Aurantii Corticis		2			
„ Belae fluidum . .				2	
„ Belladonnae . . .	5				1
„ Calami	2				
„ Cannabis Indicae	4				
„ Cardui benedicti	0				
„ Carnis		4			
„ Cascarae Sagrad. fluid.				3	
„ Cascarillae	5				
„ Castaneae vescae			1		
„ Catechu			2		
„ Centaurii		2			
„ Chamomillae . . .		1			
„ Chelidonii		0			
„ Chinae aquosum	4				
„ „ spirituos. .	4				
„ Cinae		1			
„ Cocae				1	
„ Coffeae				1	
„ Colocynthidis . .	5				

	A.	B.	C.	D.	T.
Extractum Colocynthidis composit.		4			
„ Colombo		2			
„ Condurango				2	
„ „ fluidum				3	
„ Conii		1			
„ Cubebarum	1				
„ Digitalis	0				1
„ Dulcamarae		0			
„ Fabae Calabaric.		3			
„ Ferri pomatum	5				
„ Filicis	5				1
„ Frangulae			1		
„ Gelsemii fluidum				1	
„ Gentianae	5				
„ Graminis	2				
„ Granati			1		
„ Gratiolae		0			
„ Hellebori			1		
„ Helenii		3			
„ Hydrast. Canad. fluidum				4	
„ Hyoscyami	5				1
„ Lactucae virosae		1			
„ Levistici			1		
„ Ligni Campech.		2			
„ Liquiritae Radic.		3			
„ Maïd.Stigm.fluid.				1	
„ Malti		3			
„ „ ferratum		1			
„ Mezerei		0			
„ Millefolii		1			
„ Myrrhae		2			
„ Opii	5				1
„ Pimpinellae			1		
„ Pini sylvestris			2		
„ Piscidiae Erythr. fluidum				1	
„ Pulsatillae		0			
„ Quassiae	2				
„ Quebracho				3	
„ Ratanhiae		3			
„ Rhei	5				
„ „ compositum	4				
„ Sabinae	2				
„ Seillae	2				
„ Secalis cornuti	5				1
„ Senegae		1			
„ Stramonii		1			
„ Strychni	5				
„ „ aquosum		3			
„ Taraxaci	2				
„ Trifolii fibrini	5				

	A.	B.	C.	D.	T.
Extractum Valerianae		3			
Faba Calabarica		1			
„ Tonco			1		
Farina Hordei präpar.		2			
„ Tritici			5		
Fel. Tauri depurat. sicc.		0			
„ „ inspissatum		1			
Ferrum albuminatum				1	
„ carbon. sacchar.	5				
„ chloratum		3			
„ citric. ammoniat.		2			
„ „ oxydat.		2			
„ citric. effervesc.				2	
„ cyanatum			1		
„ jodatum	2				
„ „ saccharat.		2			
„ lacticum	4				1
„ oxydat. dialys. liq.				3	
„ „ fuscum		2			
„ oxydat. sacchar. solub.	5				
„ peptonatum sicc.				2	
„ phosphor. oxyd.		1			
„ pulveratum	5				
„ pyrophosphoric.			3		
„ „ c. Ammon. citric.		3			
„ reductum	5				
„ sesquichloratum	4				
„ sulfuricum	5				2
„ sulfuric. oxydat. ammon.		2			
„ sulfuric. siccum	4				
Flores Arnicae	5				
„ Aurantii		2			
„ Chamomill. Rom.		1			
„ „ vulgaris	5				2
„ Chrysanth. Dalm.			2		
„ Cinae	5				1
„ Koso	5				1
„ Lavandulae	5				
„ Malvae arboreae		2			
„ „ vulgaris	2				
„ Millefolii		2			
„ Primulae		0			
„ Pyrethri rosei			2		
„ Rhoeados		1			
„ Rosae	3				
„ Sambuci	5				
„ Stöchados			1		
„ Tanaceti					1
„ Tiliae	5				
„ Verbasci	5				

	A.	B.	C.	D.	T.
Folia Althaeae	2				
„ Aurantii		2			
„ Belladonnae	5				1
„ Bucco			1		
„ Capilli Veneris			1		
„ Castaneae			2		
„ Coca				2	
„ Digitalis	5				2
„ Eucalypti				3	
„ Farfarae	5				
„ Jaborandi	2				
„ Juglandis	2				
„ Lauro-Cerasi		4			
„ Malvae	1				
„ Matico				1	
„ Melissae	4				
„ Menthae crispae	3				
„ „ piperitae	5				2
„ Nicotianae	2				
„ Rosmarini		2			
„ Rutae		1			
„ Salviae	4				
„ Sennae	5				1
„ Sennae Spir. extr.		1			
„ Stramonii	3				
„ Toxicodendri		0			
„ Trifolii fibrini	5				1
„ Uvae Ursi	5				
Fructus Anethi			1		1
„ Anisi stellati		4			
„ „ vulgaris	5				1
„ Aurant. immatur.	5				
„ Cannabis		5			
„ Capsici	3				
„ Cardamomi	5				
„ Carvi	4				1
„ Ceratoniae		0			
„ Colocynthidis	5				
„ „ praeparati		4			
„ Coriandri		2			
„ Cynosbati			3		
„ Dauci			1		
„ Foeniculi	5				2
„ Hippocastani					1
„ Juniperi	5				2
„ Lauri	3				1
„ Myrtilli		2			
„ Papaveris immat.	4				
„ Petroselini		3			1
„ Phellandrii	1				1
„ Piperis nigri			4		
„ Rhamni cathartic.	3				
„ Sabadillae		2			

	A.	B.	C.	D.	T.
Fructus Vanillae	3				
Fuchsinum				5	
Fuligo splendens					1
Fumigatio Chlori		0			
Fungus Chirurgorum	1				
„ Laricis		3			
Furfur Tritici			3		
Galbanum	5				
Gallae	5				
Gelatina		5			
„ Carrageen	1				
„ Lichenis Islandic.	1				
„ Lichenis Islandic. sacch. sicc.		2			
Gemmae Populi		1			
Gentiana-Violett				4	
Glandulae Lupuli	5				
Glycerinum	5				2
Gossypium depuratum	3				
„ ferratum			2		
„ jodatum			1		
Graphites depuratus			3		
Guajacolum				2	
Gummi arabicum	5				2
Gutti	4				
Haematoxylinum				3	
Herba Absinthii	5				1
„ Adonidis vernalis			3		
„ Ballotae lanatae			1		
„ Cannabis Indicae	5				
„ Cardui benedicti	0				
„ Centaurii	5				
„ Chelidonii		0			
„ Chenopodii amb.		1			
„ Cochleariae	5				
„ Conii	1				1
„ Galeopsidis		0			
„ Gratiolae		0			
„ Grindeliae rob.				1	
„ Herniariae			2		
„ Hyoscyami	5				1
„ Lactucae		1			
„ Linariae		0			
„ Lobeliae	3				
„ Majoranae		0			1
„ Meliloti	1				1
„ Millefolii		4			1
„ Polygalae		2			
„ Pulsatillae		0			
„ Serpylli	4				
„ Spilanthis		1			
„ Tanaceti					1
„ Thymi	3				1

	A.	B.	C.	D.	T.
Herba Violae tricoloris	2				
Hirudines	5				
Homatropinum hydrobromicum				4	
Hydrargyrum	5				
„ bichloratum	5				2
„ „ carbamid. solut.				2	
„ bijodatum	3				2
„ chloratum	5				2
„ „ vapore paratum	5				
„ „ via humid. parat.			3		
„ cyanatum	3				
„ formamid. solut.				2	
„ jodatum	5				
„ nitric. oxydulat.		5			
„ „ oxydat.			3		
„ oxydatum rubr.	5				2
„ „ via humid. parat.	5				
„ oxydulat. nigrum			1		
„ peptonat. solut.				1	
„ präcipitat. album	5				2
„ sulfurat. nigrum			1		
„ „ rubrum			2		
„ sulfuricum			4		
Hydrochinonum				2	
Hydrogenium peroxyd.				3	
Hyoscin. hydrobromic.				3	
„ hydrojodicum				2	
Hyoscyaminum			4		
Hypnonum				2	1
Indicum			1		
Infusum Sennae comp.	5				1
Jodoformium	5				2
Jodolum				3	
Jodum	5				2
„ trichloratum				1	
Kaïrinum				2	
Kali causticum	5				1
Kalium aceticum	5				1
„ bicarbonicum	5				
„ bichromicum	5				
„ bromatum	5				2
„ carbonicum	5				
„ „ crudum	5				2
„ chloratum			2		
„ chloricum	5				2
„ chromicum	4				
„ cyanatum			5		
„ ferri-cyanatum	5				

	A.	B.	C.	D.	T.
Kalium ferro-cyanatum	5				
„ jodatum	5				2
„ nitricum	5				2
„ nitrosum				2	
„ permanganicum	5				2
„ picricum				2	
„ sulfo-cyanatum	4				
„ sulfuratum	4				2
„ sulfuricum	5				1
„ sulfurosum			2		
„ tartaricum	4				
Kamala	2				1
Kaolinum			2		
Kefir				1	
Keratinum				3	
Kino		2			
Kosinum				1	
Kreosotum	5				
Lacca			2		
Lactucarium	2				
Laminaria	4				1
Lapis Cancrorum			1		
„ Pumicis			2		
Lichen Islandicus	5				
„ „ ab amar. liber.		2			
Lignum Campechian.		4			
„ Guajaci	5				
„ Juniperi			1		
„ Quassiae	4				
„ Sassafras	4				
Linimentum ammon.	5				2
„ ammon.camphor.	5				2
„ Picis					2
„ saponat.-ammon.		4			
„ „ camphor.	5				
„ „ „ liquid.	4				1
„ Stokes			1		
„ terebinthinatum	0				
Lipaninum				1	
Liquor Aluminii acetici	5				1
„ Ammonii acetici	5				1
„ „ anisatus	5				1
„ „ carbonici		1			
„ „ „ pyroleosi		1			
„ „ caustici	5				2
„ „ „ spirit.		3			
„ „ succinici		0			
„ Calcar. sacchar.				1	
„ Calcii phosphor.				1	
„ corrosivus	0				
„ Ferri acetici	5				

	A.	B.	C.	D.	T.
Liquor Ferri albuminati				3	
„ „ chlorati		2			
„ „ oxychlor.	4				
„ „ peptonati				2	
„ Ferri sesquichlorati	5				2
„ Ferri sulfurici oxydati	3				
„ Hydrarg. nitric. oxydat.			4		
„ Hydrarg. nitric. oxydulat.			3		
„ Kali caustici	5				
„ Kalii acetici	5				1
„ „ arsenicosi	5				1
„ „ carbonici	5				
„ „ silicici			3		
„ Natri caustici	5				
„ Natrii carbolici		0			
„ „ hypochlor.		2			
„ „ silicici	4				2
„ Plumbi subacetici	5				2
„ seriparus		3			
„ Stibii chlorati		1			
„ Zinci chlorati			3		
Lithargyrum	5				1
Lithium benzoicum				1	
„ carbonicum	4				
„ salicylicum				3	
„ sulfo-ichthyolic.				1	
Litus Rustii			1		
Lycopodium	5				1
Macis		2			
Magnesia usta	5				
Magnesium boro-citric.				1	
„ carbonicum	5				2
„ citricum effervescens	3				
„ lacticum		0			
„ phosphoricum			1		
„ sulfuricum	5				2
„ „ siccum	4				
Malachitgrün				2	
Maltum Hordei			3		
Manganum hyperoxyd.	5				1
„ sulfuricum	0				
Manna	5				
Mastix		4			
Medulla Bovis			1		
Mel		5			
„ boraxatum			3		
„ depuratum	5				1
„ rosatum	3				

	A.	B.	C.	D.	T.
Mentholum				5	
Methylenblau				3	
Methylenum bichlorat.				1	
Methylviolett				3	
Minium	4				
Mixtura gummosa		5			
„ oleoso-balsamica	5				
„ sulfurica acida	5				
„ vulneraria acida		2			
Mollinum				2	
Morphium aceticum					1
„ hydrochloricum	5				2
„ sulfuricum	4				
Moschus	5				
Mucilago Cydoniae		1			
„ Gummi Arabici	5				2
„ Salep	5				
„ Tragacanthae			1		
Myrrha	5				1
Naphtalinum				5	2
Naphtalolum				4	
Naphtolum				5	1
Narceinum			1		
Natrium aceticum	3				
„ benzoicum	1				
„ bicarbonicum	5				2
„ bromatum	5				1
„ carbolicum				1	
„ carbonicum	5				
„ „ crudum	5				1
„ „ siccum	5				
„ chloratum	5				2
„ choleinicum				1	
„ hypophosphoros.			1		
„ jodatum	5				
„ lacticum				1	
„ nitricum	5				1
„ nitrosum				4	
„ phosphoricum	3				
„ pyrophosphoric.		3			
„ „ ferratum		2			
„ salicylicum	5				2
„ santonicum		0			
„ sulfo-ichthyolic.				4	
„ sulfuricum	5				2
„ „ siccum	5				
„ sulfurosum			1		
„ tartaricum			4		
„ thiosulfuricum		4			
Nitrobenzolum				2	
Nitroglycerinum				4	
Nuces Arecae					1
Oleum Amygdalarum	4				1

	A.	B.	C.	D.	T.
Oleum animale aether.		1			1
„ Anisi	5				
„ „ stellati			1		
„ Aurantii Corticis		4			
„ „ Florum	5				
„ Betel				1	
„ Bergamottae		5			
„ Cacao	5				
„ Cajeputi		0			
„ „ rectificat.	5				
„ Calami	3				
„ camphoratum	5				1
„ cantharidatum	2				
„ carbolisatum	4				
„ Carvi	3				
„ Caryophyllorum	5				
„ Chamomill. aeth.		1			
„ „ infusum		1			
„ Cinnamomi	5				
„ „ Zeylanici		0			
„ Citri	5				
„ Cocos	1				
„ Crotonis	5				1
„ Eucalypti				4	
„ Foeniculi	5				
„ Hyoscyami	4				1
„ Jecoris Aselli	5				
„ Juniperi	5				
„ Juniperi e ligno aether.			2		
„ Juniperi empyreumatic.		5			
„ Lauri	1				
„ Lavandulae	5				
„ Ligni Cedri				3	
„ Lini	5				2
„ „ sulfurat.		0			
„ Macidis	5				
„ Majoranae		0			
„ Menthae crispae		1			
„ „ piperitae	5				
„ Nucistae	3				
„ Olivarum	5				
„ „ commune	5				2
„ Origani Cretici				2	
„ Papaveris	5				
„ Petrae		3			
„ phosphoratum		3			
„ Pini sylvestr.			4		
„ Rapae	3				2
„ Ricini	5				2
„ Rosae	5				
„ Rosmarini	5				

	A.	B.	C.	D.	T.
Oleum Rusci			4		
„ Sabinae		2			
„ Santali ostindici				3	
„ Serpylli			2		
„ Sesami			1		
„ Sinapis	5				1
„ Succini rectificat.		0			
„ Terebinthinae	5				2
„ „ rectificat.	5				
„ „ sulfurat.		0			
„ Thymi	5				
„ Valerianae	1				
Olibanum		4			
Opium	5				2
Os Sepiae			1		
Os ustum			1		1
Ova gallinacea			5		
Oxymel Aeruginis					1
„ Colchici		0			
„ Scillae	5				1
„ simplex		3			
Pankreatinum				2	
Papayotinum				2	
Paracotoïnum				2	
Paraffinum liquidum	5				1
„ solidum	5				1
Paraldehydum				5	
Pasta Guarana		4			
„ gummosa		0			
„ Liquiritiae		0			
„ Zinci chlorati			4		
Pelletierinum tannic.				1	
Pepsinum	5				
Peptonum				2	
Percha depurata		3			
„ lamellata	4				
Phenacetinum				4	
Phosphorus	5				
Physostigmin. salicylic.	4				
„ sulfuricum				3	1
Picrocarminum				3	
Picrotoxinum			3		
Pilocarpin. hydrochlor.	5				2
Pilulae aloëticae ferrat.	5				
„ Ferri carbonici	3				
„ Jalapae	2				1
„ odontalgicae		0			
Pingwar har Jambi			2		
Piperinum			1		
Pix liquida	5				2
„ navalis			1		
Placenta Seminis Lini	5				
Plumb. aceticum	5				2

	A.	B.	C.	D.	T.
Plumbum acetic. crud.	5				
„ jodatum	2				
„ tannic. pultiform.		3			
„ „ siccum			2		
Podophyllinum	4				
Potio Magn. citr. efferv.			3		
„ Riveri	4				
Propylaminum				1	
Pulpa Tamarind. cruda	5				
„ „ depurata	5				
Pulvis aerophorus	5				
„ „ Anglicus	4				
„ „ laxans	4				
„ aromaticus		4			
„ arsenicalis Cosmi		2			
„ gummosus	5				
„ Ipecac. opiatus	5				
„ ad Limonadam		1			
„ Liquiritiae comp.	5				1
„ Magn. cum Rheo	4				1
„ salicyl. cum Talco	5				
„ temperans		0			
Pyridinum				2	
Radix Alkannae		2			
„ Althaeae	5				2
„ Angelicae	2				1
„ Arnicae		0			
„ Artemisiae		0			
„ Asari		0			
„ Bardanae		1			
„ Belladonnae		3			
„ Carlinae		0			1
„ Colombo	5				
„ Gelsemii semp.				5	
„ Gentianae	5				2
„ Helenii	2				1
„ Hellebori viridis		2			
„ Ipecacuanhae	5				1
„ Levistici	4				
„ Liquiritiae	5				2
„ „ mundata	5				
„ Meu					1
„ Ononidis	5				
„ Pimpinellae	3				
„ Ratanhiae	5				
„ Rhapontici					1
„ Rhei	5				1
„ Saponariae		1			
„ Sarsaparillae	5				
„ Scammoniae		4			
„ Senegae	5				1
„ Serpentariae		0			
„ Taraxaci c. Herba	2				
Radix Taraxaci		1			
„ Valerianae	5				2
Resina Dammar	5				
„ Draconis		2			
„ Guajaci		3			
„ Jalapae	5				
„ Pini		5			
„ Scammoniae		4			
Resorcinum				5	
Rhizoma Calami	5				2
„ Caricis		0			
„ Chinae		1			
„ Curcumae		3			
„ Filicis	5				
„ Galangae	5				
„ Graminis	3				
„ Hydrastis Canad.				4	
„ Imperatoriae	2				
„ Iridis	5				
„ Tormentillae	0				1
„ Veratri	2				2
„ Zedoariae	5				
„ Zingiberis	5				1
Rotulae Menthae piper.	4				
Saccharinum				2	
Saccharum	5				1
„ Lactis	5				
Safraninum				2	
Sal Carolin. factitium	4				2
„ „ verum			2		
„ marinum			1		
Salolum				5	
Sandaraca		0			
Santoninum	5				
Sapo domesticus		3			
„ jalapinus	4				
„ kalinus	5				
„ „ venalis	5				2
„ medicatus	5				
„ oleaceus		3			
„ terebinthinatus		0			
Scillipicrinum				1	
Sebum ovile	5				
Secale cornutum	5				2
Semen Coffeae			1		1
„ Colchici	5				
„ Cydoniae		1			
„ Faenugraeci	0				2
„ Hyoscyami		2			
„ Jequirity				1	
„ Lini	5				2
„ Myristicae	2				
„ Papaveris	5				

	A.	B.	C.	D.	T.
Semen Phaseoli			1		
„ Piperis album			2		
„ Quercus tostum		4			
„ Sinapis	5				1
„ Stramonii		2			
„ Strophanthi				5	
„ Strychni	5				2
Serum Lactis		3			
„ „ acidum		2			
„ „ aluminat.		2			
„ „ tamarind.		2			
Sinapismus		1			
Solutio Lugol			4		
Sozojodolum				2	
Sparteïnum sulfuric.				2	1
Species ad Gargarisma		0			
„ aromaticae	2				
„ diureticae			5		
„ emollientes	1				
„ laxantes	5				
„ Lignorum	3				
„ pectorales	5				
„ „ c. Fructib.		0			
Spiritus	5				2
„ absolutus			5		
„ aethereus	5				1
„ Aetheris chlorati		3			
„ „ nitrosi	5				
„ Angelicae comp.	2				
„ aromaticus			2		
„ caeruleus			1		
„ camphoratus	5				2
„ Cochleariae	5				1
„ dilutus	5				1
„ Formicarum	5				1
„ Juniperi	2				
„ Lavandulae	5				
„ Melissae compos.	5				
„ Menthae crispae		0			
„ „ piperitae	5				
„ Rosmarini		3			
„ saponatus	5				2
„ Sapon. Kal. Hebr.			5		
„ Serpylli		5			
„ Sinapis	5				1
„ Vini Arac			3		
„ „ Cognac	5				
„ „ Gallici			5		
Spongiae ceratae		1			
„ compressae		2			
Stib. sulfurat. aurant.	5				1
„ „ nigrum	1				2
„ „ rubeum		1			

	A.	B.	C.	D.	T.
Stigmata Maïdis				2	
Stipites Dulcamarae		1			
Strobili Lupuli			1		
Strychninum		1			
„ nitricum	5				2
Styrax liquidus	5				2
Succinum		0			
Succus Citri			3		
„ Junip. inspissat.	5				
„ Liquiritiae	5				1
„ „ depuratus	5				
„ Sambuci inspiss.		0			
Sulfonalum				5	
Sulfur depuratum	5				2
„ jodatum		0			
„ praecipitatum	5				
„ sublimatum	5				1
Summitates Sabinae	4				1
Syrupus Althaeae	5				1
„ Amygdalarum	3				
„ Aurantii Corticis	5				1
„ „ Florum	2				
„ Balsami Peruv.		2			
„ Cerasorum	1				
„ Chamomillae		0			
„ Cinnamomi	4				
„ communis					1
„ Croci		1			
„ Ferri jodati	5				
„ „ oxyd. solub.	3				
„ Foeniculi		0			
„ gummosus		2			
„ Ipecacuanhae	4				1
„ Liquiritiae	4				
„ Mannae	3				
„ Menthae crispae		0			
„ „ piperitae	2				
„ opiatus		2			
„ Papaveris	3				
„ Rhamni cathart.	2				
„ Rhei	4				
„ Rhoeados		0			
„ Rubi Idaei	5				
„ Sarsapar. comp.		1			
„ Senegae	4				
„ Sennae	3				
„ „ c. Manna		3			
„ simplex	5				1
„ Succi Citri		2			
„ Zingiberis			2		
Talcum	5				1
Tartarus boraxatus	4				
„ depuratus	5				

	A.	B.	C.	D.	T.
Tartarus ferratus		3			
„ natronatus	5				1
„ stibiatus	5				2
Terebinum				1	
Terebinthina	5				2
„ Chios				3	
„ cocta			1		
„ laricina	5				1
Terpinolum				1	
Terpinum hydratum				2	
Thallinum sulfuricum				4	
„ tannicum				1	
„ tartaricum				3	
Thymolum	5				1
Tinctura Absinthii	5				
„ Aconiti	3				1
„ Aloës	4				1
„ „ composita	1				
„ amara	5				
„ Ambrae c. Moscho			1		
„ Arnicae	5				1
„ aromatica	5				
„ „ acida		2			
„ Asae foetidae	5				
„ Aurantii	5				
„ Belladonnae		2			1
„ Benzoes	5				1
„ „ composita					1
„ Calami	2				
„ Cannabis Indicae	3				
„ Cantharidum	5				2
„ Capsici	2				1
„ Cascarillae		2			
„ Castorei	5				
„ „ Sibirici		1			
„ Catechu	5				1
„ Chinae	5				
„ „ composita	5				
„ Chinioidini	2				1
„ Cinnamomi	5				
„ Colchici	5				
„ Colocynthidis	3				
„ Convallariae			1		
„ Coto				1	
„ Croci	1				
„ Digitalis	5				1
„ „ aetherea		4			
„ Eucalypti				3	
„ Ferri acet. aether.	4				
„ Ferri acetici Rademach.			2		
„ Ferri chlorati		3			
„ „ chlor. aeth.	5				
Tinctura Ferri pomata	5				1
„ Formicarum		3			
„ Fructus Aurantii			1		
„ Gallarum	5				
„ Gelsem. semperv.				5	
„ Gentianae	5				
„ Guajaci		1			
„ „ ammoniata		1			
„ „ e Ligno		4			
„ Hellebori viridis		1			
„ Hydrast. Canad.				3	
„ Hyoscyami			1		1
„ Jodi	5				2
„ „ decolorata		1			
„ Ipecacuanhae	3				
„ Kino		1			
„ Ligni Quassiae			1		
„ Lobeliae	3				
„ Macidis		0			
„ Menthae piperit.			2		
„ Moschi	5				
„ Myrrhae	5				1
„ Opii benzoica	5				
„ „ crocata	5				
„ „ simplex	5				2
„ Pimpinellae	1				
„ Pini composita		1			
„ Pyrethri Florum				2	
„ „ Radicis			1		
„ Quebracho				3	
„ Ratanhiae	4				
„ Resinae Jalapae		1			
„ Rhei aquosa	5				1
„ „ vinosa	5				1
„ Rusci			1		
„ Scillae	1				
„ „ kalina		3			
„ Secalis cornuti		1			
„ Spilanthis comp.		1			
„ Stramonii		2			
„ Strophanthi				5	
„ Strychni	5				1
„ „ aetherea		4			
„ Thujae		0			
„ Toxicodendri		0			
„ Valerianae	5				2
„ „ aetherea	5				
„ Vanillae		0			
„ Veratri albi	1				
„ „ viridis		1			
„ Zingiberis	2				
Tragacantha	5				
Traumaticinum			2		

	A.	B.	C.	D.	T.
Trochisci Ipecacuanh.		0			
„ Magnesia ustae		0			
„ Morphii		0			
„ Natri bicarbonici		1			
„ Santonini	3				
Tropaeolinum				3	
Tubera Aconiti	5				
„ Jalapae	5				1
„ Salep	5				
Turiones Pini		1			
Unguentum acre					1
„ aromaticum			1		1
„ arsenicale Hellmund		0			
„ basilicum	3				
„ Belladonnae		2			
„ Cantharidum	5				2
„ cereum	3				
„ Cerussae	3				
„ „ camphor.	0				
„ Chrysarobini				4	
„ Conii		0			
„ diachylon	4				
„ Digitalis		0			
„ Elemi		0			
„ flavum		3			1
„ Glycerini	3				1
„ Hydrarg. album	5				1
„ „ cinereum	5				2
„ „ rubrum	5				2
„ Hyoscyami		0			
„ Kalii jodati	5				1
„ Kal. jod. c. Jodo			4		
„ leniens	5				
„ Linariae		0			
„ Majoranae		0			
„ Mezerei		0			
„ narc. bals. Hellm.		0			
„ ophthalmicum		2			
„ „ composit.		0			
„ opiatum		0			
„ oxygenatum		1			
„ Paraffini	5				1
„ Plumbi	4				2
„ „ tannici	4				
„ Populi		0			
Unguentum rosatum		0			
„ Rosmarini comp.	2				
„ Sabinae	2				
„ Styracis			1		1
„ sulfuratum comp.		1			
„ „ simplex		0			
„ Tartari stibiati	1				
„ Terebinthinae	3				1
„ „ compos.		3			1
„ Veratrini			1		
„ Zinci	5				2
Urea				1	
Vanilla saccharata		1			
Vaselinum american.				5	2
Veratrinum	5				2
„ sulfuricum					1
Vinum Achaiense	1				
„ album Germanic.	5				
„ aromaticum		2			
„ camphoratum	3				
„ Chinae	5				
„ „ ferratum		2			
„ Colchici	5				
„ Condurango				2	
„ diureticum			1		
„ Hung. Tokayens.			4		
„ Ipecacuanhae	5				
„ Malacense	2				
„ Pepsini	4				
„ rubrum	4				
„ stibiatum	5				1
„ Xerense	5				
Xylolum				5	
Zincum aceticum	4				
„ carbonicum			1		
„ chloratum	5				1
„ cyanatum			1		
„ ferro-cyanatum		1			
„ jodatum	5				
„ lacticum		0			
„ oxydatum	4				
„ „ crudum	5				2
„ sulfo-carbolicum	5				
„ sulfuricum	5				2
„ valerianicum		3			

Aus obiger Tabelle ergibt sich zunächst die erfreuliche Thatsache, dafs nahezu alle in unsere neueste Pharmakopöe aufgenommenen Mittel sich auch eines thatsächlichen Gebrauches erfreuen. Nur 8 von den rund 600 Mitteln der Pharmakopöe sind während des jüngsten Jahres

in keiner jener fünf klinischen Apotheken, welche jährlich weit über eine halbe Million Verordnungen anfertigen, benutzt worden. Es waren dieses: Extractum Cardui benedicti, Extractum Digitalis, Herba Cardui benedicti, Linimentum terebinthinatum, Liquor corrosivus, Manganum sulfuricum, Rhizoma Tormentillae, Semen Foenugraeci. Berücksichtigt man, dafs die beiden letztgenannten sowie Liquor corrosivus wohl nur im Interesse der Tierheilkunde in die Pharmakopöe aufgenommen wurden und mit Ausnahme des genannten Liquor in tierärztlichen Apotheken laut obiger Tabelle auch wirklich gebraucht worden sind, so schrumpft jene Zahl nicht verordneter Mittel auf 6 zusammen, gewifs ein glänzendes Zeugnis für die Umsicht, mit welcher s. Z. die Auswahl für die Pharmakopöe getroffen und das nicht ganz allgemein Übliche bei Seite geschoben wurde.

Andererseits erhellt aber auch aus vorstehenden Zahlen, dafs von diesen bei Seite geschobenen Artikeln der Pharm. Germ. I sich noch eine sehr respektable Zahl, rund 250 von 350 gestrichenen Mitteln, bis auf den heutigen Tag im Gebrauch erhalten hat. Ja sogar über 150 längst bekannte Dinge, welche nicht einmal in der ersten Ausgabe der deutschen Pharmakopöe zu finden waren, sind noch nicht ganz verschollen und einige Dutzende derselben werden selbst in jenen sämtlichen fünf Krankenhausapotheken gebraucht. Doch darf nicht verschwiegen werden, dafs gerade in diese Rubrik ein Teil jener Chemikalien fällt, welche nicht sowohl direkt als Arzeneimittel, als vielmehr ärztlicherseits für diagnostische und ähnliche Zwecke regelmäfsig verlangt werden.

Auch unter den gebrauchten neueren, aber nicht in der Pharmakopöe enthaltenen Mitteln, gegen 200 an der Zahl, befinden sich wieder einzelne solche Chemikalien, deren die heutigen Ärzte unbedingt bedürfen. Man denke nur an die Anilinfarbstoffe, ohne welche bakteriologische Untersuchungen gar nicht ausführbar sind. Solche Untersuchungen werden sich aber von Tag zu Tag mehr einbürgern, nicht nur an klinischen Anstalten, sondern auch im Studierzimmer des praktischen Arztes. Der Nachweis von Tuberkelbazillen im Sputum wird mit der Zeit ebenso regelmäfsig ausgeführt werden, wie heute die kleine Untersuchung des Harns auf Eiweifs und Zucker; derselbe erfordert jedoch neben dem Mikroskop Färbeflüssigkeiten. Dem Arzt, besonders demjenigen auf dem

Lande, steht aber meist keine andere zuverlässige Bezugsquelle für solche Dinge zur Verfügung als die Apotheke und es sollte Fürsorge getroffen sein, dafs er sie dort stets sicher und in der richtigen Qualität vorfindet. Eine nach Art der volumetrischen Lösungen in der Pharmakopöe anhangsweise aufgenommene Zusammenstellung solcher der heutigen Heilkunde unentbehrlicher Chemikalien wäre ein um so gröfserer Vorteil, als die betreffenden Angaben in den von den Ärzten benutzten Hilfsbüchern meist sehr schwankender Natur sind, so dafs oft genug Lösungen von allen möglichen Konzentrationen verlangt werden. Würde man nach den im Berliner bakteriologischen Institut gewonnenen Erfahrungen Vorschriften zu Färbeflüssigkeiten aus Bismarckbraun, Eosin, Fuchsin, Gentianaviolett, Malachitgrün, Methylenblau, Methylviolett, Pikrokarmin, Safranin, Tropaeolin u. s. w. feststellen und diese mit einigen dem Arzte unentbehrlich gewordenen Reagentien, wie Nylander's Zuckerreagens, Fehling'scher Lösung, Pikrincitronensäurelösung u. s. w., als kleinen Anhang der Pharmakopöe beigeben, so wäre damit gewifs allen Beteiligten in hohem Grade gedient.

Das für manche in der Pharmakopöe fehlende pharmaceutische Präparate gewählte Auskunftsmittel einer nachtragsweisen Aufnahme der betreffenden Darstellungsvorschriften in die preufsische Arzeneitaxe hat zwar den Vorteil der Möglichkeit häufiger Änderungen, dürfte sich aber für den oben angeregten Fall nicht zur Nachahmung empfehlen, so lange der Geltungsbezirk dieser oder einer anderen Arzeneitaxe sich nicht über ganz Deutschland erstreckt.

Nach dieser Abschweifung wieder zu vorausgegangener tabellarischer Zusammenstellung zurückkehrend, sei noch darauf aufmerksam gemacht, wie gegen alles Vermuten ausgeprägt die Tierheilkunde bei Auswahl ihrer Arzeneimittel sich modernisiert hat. Von den hier in Betracht kommenden 284 Mitteln gehören nur 12 der ersten Ausgabe der Pharmakopöe allein an und noch 19 weitere sind gleichfalls älteren Datums, während alle übrigen entweder in der neuesten Pharmakopöe stehen oder ganz neue Mittel sind.

Doch es werden alle diese Verhältnisse, wie sie sich aus jener vorausgeschickten Tabelle ergeben, durch eine summarische kleine Zusammenstellung am anschaulichsten sich gestalten lassen.

Es wurden gebraucht:

	In klinischen Apotheken: 0	1	2	3	4	5	Summa 1—5	einer od. beiden tierärztl. Apothek.
Von den Mitteln der Pharm. Germ. II. .	8	24	41	51	83	390	589	242
Von den gestrichenen Mitteln der Pharm. Germ. I. .	91	94	70	43	28	17	252	12
In keiner der obigen Pharmakopöen enthaltene ältere Mittel	—	68	31	18	16	24	157	19
In keiner der obigen Pharmakopöen enthaltene neuere Mittel	—	50	48	36	26	27	187	11
Im ganzen gebrauchte Mittel. . .	—	236	190	148	153	458	1185	284

Wenn nun auch in Betracht zu ziehen ist, dafs unter den 187 neuen Mitteln, von denen nebenbei bemerkt die Pharmakopöekommission des deutschen Apotheker-Vereins schon beiläufig 30 bearbeitet hat, sich manche noch im Versuchsstadium befinden, andere wohl auch schon wieder dauernd beseitigt worden sind, und wenn man auch ferner berücksichtigt, dafs von den nicht in unserer neuen Pharmakopöe enthaltenen Mitteln 212 nur in je einer jener fünf Krankenhausapotheken gebraucht wurden, so bleibt doch immer das Mifsverhältnis zwischen der Zahl der in der Pharmakopöe enthaltenen und derjenigen der thatsächlich gebrauchten Mittel ein unerwünscht grofses. Es darf auch nicht übersehen werden, dafs etwa 150 ältere Mittel aus mehr als zwei der befragten Apotheken als gebraucht gemeldet wurden.

In sämtlichen fünf Apotheken waren u. a. im Gebrauche: Acidum nitricum crudum, Balsamum Tolutanum, Chininum tannicum, Emplastrum adhaesivum anglicum, Fructus Cannabis, Gelatina, Mixtura gummosa, Oleum Juniperi empyreumaticum, Resina Pini, alles Dinge, welche s. Z. aus der ersten Ausgabe unserer Pharmakopöe nicht in die zweite mit übernommen wurden. Von den zahlreichen, in wenigstens vier jener Apotheken heute noch gebrauchten Mitteln unserer alten Pharmakopöe seien nur erwähnt: Aqua Amygdalarum amararum diluta, Extractum Carnis, Extractum Colocynthidis compositum, Pasta Guarana, Pulvis

aromaticus, Resina Scammoniae, Tinctura Digitalis aetherea und Tinctura Strychni aetherea.

Es ist aber weder bezüglich der letztgenannten, noch beispielsweise bei Acidum chloro-nitrosum, Chininum tannicum, Extractum Fabae Calabaricae, Syrupus opiatus, Tinctura Stramonii, Unguentum Belladonnae, sowie einer grofsen Menge anderer gleichgiltig, ob eine feste Regel für deren Bereitung, Gehalt und Beschaffenheit vorhanden ist oder nicht. Das Nämliche gilt natürlich für alle stärker wirkenden, neueren Mittel, wie Acidum hydrobromicum, Ammonium jodatum, Amylenum hydratum, Bismutum salicylicum, Hyoscini salia, Strophanthus und ähnliche.

Wenn nun auch mit dem Auftauchen neuer Mittel die Herausgabe gesetzlicher Bestimmungen über dieselben nie wird gleichen Schritt halten können noch sollen, so wäre es doch eines Versuches wert, ob sich nicht wenigstens bezüglich der älteren Mittel eine gröfsere Übereinstimmung zwischen dem thatsächlich noch Gebrauchten und dem von einer neuen Pharmakopöe Aufzunehmenden erzielen liefse. Der Weg hierzu wäre wohl die Anbahnung einer allgemeinen Verständigung aller klinischen Ärzte an deutschen Universitäten über diejenigen Mittel, von deren Verordnung sie dauernd absehen würden, welche dann also auch gar nicht mehr zur näheren Kenntnis der in der beruflichen Ausbildung begriffenen jungen Mediziner gelangen könnten. Ist aber, wie ja denkbar, hierbei für eine beschränkte Anzahl von Mitteln eine Übereinstimmung sämtlicher, ja nicht allzu zahlreicher, Beteiligten nicht zu erreichen, dann bleibt es doch wohl besser, die betreffenden streitigen Mittel, deren thatsächlicher Anwendung seitens einer bestimmten Anzahl von Ärzten eben damit eine weitere Dauer von einem Menschenalter gesichert ist, auch in der Pharmakopöe weiter zu führen, als auf jede sichere Bürgschaft für deren Beschaffenheit zu verzichten. Wenn eben einmal Mittel, welche vielleicht nach der Ansicht der meisten hier in Betracht kommenden Ärzte entbehrt werden könnten, von manchen derselben nicht entbehrt werden wollen, so sollte man diesen Verhältnissen im Interesse der gleichmäfsigen Beschaffenheit sämtlicher Arzeneimittel in allen Apotheken bei Feststellung des Umfanges einer Pharmakopöe Rechnung tragen.

Für alle aus der ersten Ausgabe der deutschen Pharmakopöe nicht in die zweite mit herübergenommenen Mittel hätte dieses in genereller Weise geschehen können durch Aufnahme der Bestimmung, dafs für alle diese Dinge die Angaben und Forderungen der alten Pharmakopöe

in Geltung bleiben, wie dieses z. B. erst jüngst die neue ungarische Pharmakopöe gethan hat.

Etwas ähnliches würde wohl zum Vorteil der Sache geschehen können in Bezug auf diejenigen Mittel, welche sich auch in der ersten Ausgabe der deutschen Pharmakopöe nicht finden. Hier könnte entweder auf dem Wege allgemeiner Verständigung eines der vorhandenen sogenannten Supplemente zur Pharmakopöe, sowie eines der kleinen Sammelwerke über neuere Arzeneimittel als bindend angenommen oder, wenn man lieber will, für offiziös erklärt werden, sei es von amtlicher Seite oder durch den Deutschen Apotheker-Verein.

In dieser Weise würde dem dringenden Erfordernis, dafs in jeder deutschen Apotheke der Arzt unter einem bestimmten Namen stets ein Mittel von einer und derselben Beschaffenheit erhält, mag dasselbe nun in der Pharmakopöe stehen oder nicht, in weitem Umfange Genüge geschehen, ohne dafs eine förmliche Umkehr und ein allzu erhebliches Anschwellen unserer Pharmakopöe selbst zu besorgen wäre. Auf dem angedeuteten Wege würden aber auch gewisse Anhaltspunkte betreffs der Maximaldosen nicht mehr oder noch nicht in der Pharmakopöe enthaltener Mittel gewonnen werden, was nur in hohem Grade erwünscht sein kann. An eine nennenswerte Vergröfserung der Series überall vorrätig zu haltender Mittel wird man um so weniger denken müssen, als sich ja eine sehr knappe Series mit jedem Umfange der Pharmakopöe selbst ganz gut verträgt.

Die vorstehenden kleinen statistischen Angaben aber werden vielleicht einer Pharmakopöekommission in einzelnen zweifelhaften Fällen die Entscheidung über Aufnahme oder Ausscheidung eines Mittels zu erleichtern im Stande sein.

Mitteilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und pharmaceutischen Institut der Universität Erlangen.

9. Die Bestandteile des Kakaofettes.

Von Paul Graf.

Obgleich schon zwei ausführliche Arbeiten über die Bestandteile des Kakaofettes geliefert worden sind, so schien es doch angezeigt, das-

selbe nochmals einer genauen Untersuchung zu unterwerfen, zumal die Resultate der beiden erschienenen Arbeiten nicht übereinstimmen.

Auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Professor Dr. Hilger, unternahm ich die Arbeit und lasse im Nachstehenden hierüber ausführlichen Bericht folgen.

Kingzett[1]) lieferte zuerst eine ausführliche Arbeit über die Bestandteile des Kakaofettes. Er fand in demselben eine der Laurinsäure isomere Säure und eine andere mit der Zusammensetzung $C_{64}H_{128}O_2$, die er Theobromasäure nannte. Nach ihm soll ferner die Ölsäure 20 Proz. der Fettsäure betragen und die Stearinsäure reichlich vertreten sein. Freie flüchtige und nicht flüchtige Säuren konnte der Verfasser nicht nachweisen. Später beschäftigte sich van der Becke[2]) mit Versuchen, die Theobromasäure wieder darzustellen, ohne jedoch zu positiven Resultaten zu gelangen.

Die letzte ausführliche Arbeit lieferte M. C. Traub,[3]) dessen Untersuchungen hauptsächlich dahin gerichtet waren, die Existenz der von Kingzett abgeschiedenen isomeren Laurinsäure und Theobromasäure zu konstatieren. Traub hegte hauptsächlich Zweifel über die Existenz der Theobromasäure, weil dieselbe ihrer Zusammensetzung nach der Essigsäurereihe angehört und doch nach Kingzett Eigenschaften besitzen soll, welche Säuren dieser Reihe nicht zukommen. Nach Kingzett soll die Theobromasäure bei 72,2^0 schmelzen, während sie als Säure der Essigsäurereihe wegen ihres hohen Kohlenstoffgehaltes einen viel höheren Schmelzpunkt besitzen müfste. Nicht geringeres Bedenken hatte Traub insofern über die Existenz der Theobromasäure, als dieselbe bei höherer Temperatur unzersetzt destillieren soll und dies erfahrungsgemäfs bei Fettsäuren nur im luftverdünnten Raume gelingt, bei Säuren aber, welche im Molekül mehr als 20 Kohlenstoffatome enthalten, überhaupt nicht mehr möglich sein soll. Als Resultate der gesamten Untersuchung von Traub ergab sich, dafs die Existenz der beiden Kingzett'schen Säuren nicht bestätigt werden konnte, dafs dagegen das Kakaofett aus den Glycerilestern der Öl-, Laurin-, Palmitin-, Stearin- und Arachinsäure zusammengesetzt ist.

---

[1]) Journal of the chem. soc. 1878, p. 38.

[2]) Jahresber. über d. Fortschr. der Pharmakognosie 1880, p. 137.

[3]) Archiv d. Pharmacie 21, p. 19.

Für meine Untersuchungen bezog ich Kakaofett von folgenden Firmen: C. J. van Houten & Zoon in Weesp (Holland), Gehe & Co. in Dresden, Jordan & Timaeus in Dresden, Bassermann & Herrschel in Mannheim, C. Rottenhöfer in München, Rufs-Suchard & Co. in Neufchâtel und L. Duvernoy in Stuttgart.

Diese verschiedenen Handelssorten sollten dazu dienen, eine Reihe von Schmelzpunktbestimmungen nach den verschiedenen Methoden auszuführen, um so zu ermitteln, ob die verschiedenen Angaben über den Schmelzpunkt des Kakaofettes in der Ausführung der Bestimmungen nach verschiedenen Methoden oder in der verschiedenen Schmelzbarkeit der Handelssorten zu suchen sind.

Von Gehe & Co. und van Houten & Zoon standen je drei Sorten unter der Bezeichnung A, B, C zur Verfügung, welche bei verschiedenen Temperaturen ausgeprefst waren und von denen die Sorten B und C von suspendiertem Kakaopulver gelb bis braun gefärbt erschienen, was eine Filtration veranlafste. Die Schmelzpunktbestimmungen wurden nach den zwei üblichen Methoden im (an beiden Enden) offenen und im geschlossenen (an der verjüngten Stelle zugeschmolzenen) Röhrchen ausgeführt.

Bei den Bestimmungen im offenen Röhrchen wurde eine geringe Menge geschmolzenen Fettes in den engeren Teil des Röhrchens eingesogen und 24 Stunden bei Seite gelegt. Als Schmelzpunkt wurde bei diesen Bestimmungen die Temperatur angenommen, bei welcher das Fettsäulchen durch das Wasser emporgehoben wird.

Bei den Bestimmungen im geschlossenen Röhrchen wurden kleine Splitter des unter Agitieren zum Erstarren gebrachten und 24 Stunden bei Seite gestellten Fettes in den engeren Teil des Röhrchens gebracht und als Schmelzpunkt die Temperatur angenommen, bei welcher das Fettsäulchen vollkommen durchsichtig erschien. Das Agitieren beim Erkalten sollte ein ungleichmäfsiges Erstarren der verschiedenen an Glycerin gebundenen oder freien Fettsäuren verhindern. Das vierundzwanzigstündige Stehenlassen des erstarrten Fettes wurde deshalb in Anwendung gebracht, weil bald nach dem Erstarren vorgenommene Bestimmungen viel zu niedrige Resultate gaben. Es folgen hier die im offenen und geschlossenen Röhrchen erhaltenen Schmelzpunkte der verschiedenen Handelssorten.

Firmen.	Im offenen Röhrchen.	Im geschlossenen Röhrchen.
L. Duvernoy	32,7 ⁰	34,3 ⁰
Bassermann & Herrschel	33,4 ⁰	34,3 ⁰
Jordan & Timaeus	29 ⁰	33,5 ⁰
Rufs-Suchard	29 ⁰	34,3 ⁰
C. Rottenhöfer	30,5 ⁰	34,3 ⁰
van Houten & Zoon A	31 ⁰	34,3 ⁰
„ „ „ „ B	30 ⁰	34,3 ⁰
„ „ „ „ C	30,5 ⁰	34,3 ⁰
Gehe & Co. A	31,5 ⁰	34,3 ⁰
„ „ „ B	31 ⁰	34,3 ⁰
„ „ „ C	30,2 ⁰	34,3 ⁰

Aus vorstehender Tabelle ist zu ersehen, dafs, mit Ausnahme eines Falles, im geschlossenen Röhrchen vorgenommene Bestimmungen übereinstimmende Resultate gaben und diese Methode als die zuverlässigere betrachtet werden kann. Die verschiedenen Angaben über den Schmelzpunkt des Kakaofettes beruhen daher nicht auf einer verschiedenen Schmelzbarkeit der Handelssorten, sondern auf der Ausführung der Bestimmungen nach verschiedenen Methoden.

Denselben Schmelzpunkt wie die Handelssorten hatte sowohl aus gerottteten, als auch aus ungerotteten Bohnen mittels Petroleumäther (50 bis 70 ⁰ siedend) extrahiertes Fett, welches durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade vollkommen von dem anhaftenden Petroleumäther befreit und auf die oben erwähnte Weise zum Erkalten gebracht worden war.

Es darf aus den vorliegenden Resultaten der Schlufs gezogen werden, dafs der Schmelzpunkt des reinen Kakaofettes zwischen 33,5⁰ und 34,5⁰ schwankt. Diese Differenz ist eine ziemlich geringe gegen diejenige (30 bis 33⁰), welche E. Herbst[1]) bei seinen Bestimmungen, die er im offenen Röhrchen vornahm, erhielt.

Sämtliche zur freien Verfügung vorhandenen Kakaofettproben wurden durch Zusammenschmelzen gleichmäfsig gemischt, um die eingehende chemische Untersuchung vorzunehmen, welche sich zuerst auf

[1]) Jahresber. über d. Fortschr. der Pharmakognosie 1885, p. 291.

die Frage erstreckte, ob überhaupt freie Fettsäuren im Kakaofette vorhanden sind.

Es kam in Anwendung vor allem die Burstyn'sche,[1]) von Merz[2]) verbesserte Methode, welche auf der Titration der freien Fettsäuren mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge beruht und infolgedessen eine event. eintretende Verseifung der Glycerinester nicht ausschliefst.

Zu dem Zweck, sich über letzteren Punkt Gewifsheit zu verschaffen, wurden umfangreiche Versuche angestellt. Es konnte jedoch erwiesen werden, dafs bei dieser Methode obige Befürchtung ausgeschlossen ist und sich nach derselben, wie aus den später angeführten Bestimmungen der im Kakaofett enthaltenen freien Fettsäuren hervorgeht, sehr genaue Bestimmungen ausführen lassen.

Aufser nach dieser Methode wurde versucht, die freien Fettsäuren nach einer Methode zu bestimmen, welche auf der Anwendung von Natriumphosphatlösung beruht und deren Prinzip und Ausführung im Nachstehenden erörtert werden soll.

Im Hinblick auf die Thatsache, dafs das Dinatriumphosphat schwach alkalisch reagiert und ein Atom Na im Molekül leicht von Mineralsäuren gebunden wird, wodurch Mononatriumphosphat entsteht, ferner, dafs ein Atom Na sogar von Kohlensäure gebunden wird, schien es nicht unmöglich, dafs auch Fettsäuren in derselben Weise auf Dinatriumphosphat einwirken. Um zunächst überhaupt eine Einwirkung derselben zu konstatieren, wurden 0,2 g reiner Stearinsäure mit ungefähr 0,6 g vollkommen entwässerten Dinatriumphosphats innig vermischt, diese Mischung in einen kleinen Porzellantiegel gegeben und unter bisweiligem Umrühren ca. 24 Stunden der Wasserbadwärme ausgesetzt. Es bildete sich eine teigige Masse. Beim Erkalten wurde die Masse fest. Sie wurde zu einem Pulver zerrieben und mit Petroleumäther extrahiert, um zu sehen, ob von demselben Fettsäure aufgenommen wurde. Nach mehrmaligem Extrahieren hinterliefs jedesmal der Petroleumäther nach dem Verdunsten eine gewisse Menge Fettsäure, was darauf schliefsen liefs, dafs eigentlich eine Einwirkung nicht stattgefunden haben konnte. War dies der Fall, so mufste sich auch die Fettsäure beim Lösen der Masse in warmem Wasser als Ölschicht auf

---

[1]) Dingler's Journal 217, p. 315.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 17, p. 390.

der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln. Letzterer Umstand bestätigte sich aber nicht, sondern die Masse löste sich zu einer klaren, schwach opalisierenden, beim Schütteln dichten Seifenschaum hervorrufenden Flüssigkeit, aus welcher auf Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Phosphorsäure reichlich Fettsäure abgeschieden und durch Ausziehen mit Petroleumäther von der Flüssigkeit getrennt werden konnte. Aus letzterer Thatsache konnte somit der Schlufs gezogen werden, dafs die Stearinsäure doch auf das Dinatriumphosphat eingewirkt hatte. Diese Schlufsfolgerung wurde noch dadurch bekräftigt, dafs beim Zufügen einer ganz geringen Menge Stearinsäure zu einer kleinen Menge mit Phenolphtaleïn rot gefärbter Natriumphosphatlösung eine Entfärbung derselben eintrat.

Wenn nun das Natriumphosphat zur Bestimmung freier Fettsäuren geeignet sein sollte, so blieb noch zu beweisen übrig, dafs dasselbe auf Neutralfette nicht einwirkt und dafs auch Fettsäuren im Stande sind, das eine Atom Na zu binden. Zur Erörterung der ersten Frage diente ein Neutralfett, welches durch Auslassen ganz frischen Schweinefettes und mehrmaliges Auskochen desselben mit Alkohol erhalten wurde. Eine kleine Menge dieses Fettes wurde mit einer durch Phenolphtaleïn schwach rot gefärbten Natriumphosphatlösung einige Zeit im Wasserbade unter bisweiligem Umschütteln erhitzt. Die wässerige Lösung veränderte hierbei ihre Farbe nicht, während auf Zusatz von Fettsäure Entfärbung eintrat. Da die späteren Bestimmungen unter Anwendung von verdünntem Alkohol und Lackmustinktur ausgeführt werden mufsten, so wurde auch unter diesen Bedingungen das Verhalten des Natriumphosphats zu Neutralfett geprüft und gefunden, dafs auch in diesem Falle keine Einwirkung stattfand. Zur Prüfung der zweiten Thatsache, dafs auch Fettsäuren das eine Atom Na im Natriumphosphat zu binden vermögen, diente eine Lösung der aus Kakaofett abgeschiedenen Fettsäuren in Alkohol von beliebiger Konzentration. Diese Lösung wurde gegen $^1/_{10}$-Normalkalilauge eingestellt und es entsprachen 10 ccm derselben 3,6 ccm der $^1/_{10}$-Normalkalilauge. Ferner wurde zu diesem Zwecke eine ungefähr fünfprozentige Natriumphosphatlösung hergestellt und durch Phosphorsäurebestimmungen genau der Gehalt an Natriumphosphat festgestellt. Nach zwei übereinstimmenden Bestimmungen enthielt 1 ccm derselben 0,04595 $Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$. Wenn nun bei der Titration der Fettsäuren mit dieser Lösung das eine Atom Na des Dinatriumphosphats gebunden würde, so müfste nach der Gleichung:

$$358 : 56 = 0{,}04595 : x$$

$$\underset{+ 12\,H_2O}{Na_2HPO_4} : KOH = \underset{+ 12\,H_2O}{Na_2HPO_4} : KOH$$

$$x = 0{,}00718$$

0,04595 Natriumphosphat 0,00718 Ätzkali entsprechen und nach der Gleichung:

$$\underset{KOH}{0{,}0056} : 1\ ccm = 0{,}00718 : x\ ccm$$

$$x = 1{,}28\ ccm$$

1 ccm Natriumphosphatlösung 1,28 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge äquivalent sein.

Nicht unerwähnt mufs bleiben, dafs bei der Titration mit Natriumphosphatlösung die Fettsäuren in verdünntem Alkohol (3 Teile Alkohol und 1 Teil Wasser) gelöst sein müssen, so dafs sich bei der Ausführung derselben, die in der Wärme geschehen kann, weder Fettsäure noch Natriumphosphat ausscheiden. Ferner darf bei der Bestimmung freier Fettsäuren in Fetten das Fett nicht in Äther oder Ätheralkohol gelöst sein, da sonst ebenfalls eine Ausscheidung von Natriumphosphat eintreten und eine Neutralisation der freien Fettsäure nur unvollständig stattfinden würde.

Am besten wird man die Bestimmung der freien Fettsäuren in Fetten in der Weise ausführen, dafs man 2 g des Fettes in einem kleinen Erlenmeyer'schen Kolben abwägt, 30 ccm verdünnten Alkohols (3:1) und drei Tropfen Lackmustinktur hinzufügt und zu der warm gehaltenen Mischung unter bisweiligem kräftigen Umschütteln so lange tropfenweise Natriumphosphatlösung zusetzt, bis der letzte Tropfen die ursprünglich rote alkoholische Schicht in eine blaue übergeführt hat.

Erwähnt mufs noch werden, dafs aufser Lackmus sämtliche bei der Alkalimetrie angewendeten Indikatoren bei dieser Methode nicht geeignet gefunden wurden.

Um nun wieder auf die Neutralisationsfähigkeit der Natriumphosphatlösung zurückzukommen, sei mitgeteilt, dafs 10 ccm der Fettsäurelösung mit drei Tropfen Lackmustinktur versetzt 2,8 ccm Natriumphosphatlösung zur Neutralisation brauchten. Wenn auch der Übergang der roten Farbe in die blaue wegen der geringen Basizität des Natriumphosphats etwas schwieriger zu erkennen war als die Endreaktion beim Titrieren mit Normalkalilauge und Phenolphtaleïn, so liefs sich immerhin bei genauer Beobachtung auch hier die Endreaktion erkennen.

Da nun, wie oben erwähnt, 10 ccm Fettsäurelösung 3,6 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge oder 2,8 ccm Natriumphosphatlösung entsprechen und nach der früheren Berechnung 1 ccm Natriumphosphatlösung 1,28 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge äquivalent ist, so folgt nach der Gleichung:

$$\underset{Na_2HPO_4\text{-Lösung}}{10 \text{ ccm}} : \underset{^1/_{10}\text{-Normalkalilauge}}{12{,}8 \text{ ccm}} = \underset{Na_2HPO_4\text{-Lösung}}{x \text{ ccm}} : \underset{^1/_{10}\text{-Normalkalilauge}}{3{,}6 \text{ ccm}}$$

$$x = 2{,}8 \text{ ccm } Na_2HPO_4\text{-Lösung},$$

dafs in der That eine Reaktion in der vermuteten Weise vor sich geht.

Ehe auf Grund dieser Thatsachen diese Methode zu der nachher angeführten Bestimmung freier Fettsäuren im Kakaofett in Anwendung kam, wurden zunächst vergleichende Bestimmungen von Fettsäuren nach beiden Methoden in Gegenwart von Neutralfett vorgenommen. Aus den Resultaten derselben konnte ebenfalls erkannt werden, dafs die Reaktion auch in Gemengen von freien Fettsäuren mit Neutralfetten in der angegebenen Weise verläuft.

Der Nachweis allenfalls vorhandener freier Fettsäuren im Kakaofett wurde mittels dieser Methode in folgender Weise geführt:

2 g des Fettes wurden in einem kleinen Erlenmeyer'schen Kolben abgewogen, 30 ccm verdünnter Alkohol und drei Tropfen Lackmustinktur hinzugefügt und in der Wärme unter bisweiligem kräftigen Umschütteln so lange Natriumphosphatlösung tropfenweise zugefügt, bis die ursprünglich rote alkoholische Schicht eine schwach blaue Färbung angenommen hatte. Es ergab sich nach Abzug der zur Neutralisation einer gleichen Quantität Alkohol erforderlichen Menge Natriumphosphatlösung, welche in diesem Falle 0,05 ccm betrug, bei zweimaliger Titration ein Gebrauch von 0,35 ccm der Lösung.

Bei einem Kontrollversuch mit einer gleichen Menge Kakaofettes nach der Merz'schen Methode ergab sich ein Verbrauch von 0,45 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge, welche Menge nach der Gleichung:

$$\underset{Na_2HPO_4}{10 \text{ ccm}} : \underset{KOH}{12{,}8 \text{ ccm}} = \underset{Na_2HPO_4}{x \text{ ccm}} : \underset{KOH}{0{,}45 \text{ ccm}}$$

$$x = 0{,}351 \text{ ccm } Na_2HPO_4\text{-Lösung}$$

obigem Resultat vollkommen entspricht.

Aus diesen Bestimmungen, welche auch mit den diesbezüglichen im Laboratorium von E. Dieterich in Helfenberg nach der Merz'schen

Methode ausgeführten Bestimmungen[1]) gut übereinstimmen, ist zu ersehen, dafs im Kakaofett wenig freie Fettsäuren enthalten sind.

Diese Thatsache steht in gutem Einklange mit dem Resultate zweier Glycerinbestimmungen, deren Ausführung im Folgenden beschrieben ist.

Glycerinbestimmung. 2 g des Kakaofettes wurden mit 0,5 g Ätznatron, welches behufs schnellerer Verseifung in verdünntem Alkohol gelöst war, durch Erhitzen auf dem Wasserbade verseift und der Alkohol durch weiteres Erhitzen vollkommen entfernt. Die so erhaltene Natronseife wurde in heifsem Wasser gelöst, die klare Seifenlösung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt und die hierdurch abgeschiedenen festen Fettsäuren nach dem Abgiefsen der glycerinhaltigen Flüssigkeit so lange mit heifsem Wasser ausgewaschen, bis dasselbe nicht mehr sauer reagierte. Die glycerinhaltigen sauren Flüssigkeiten wurden vereinigt, filtriert, genau mit kohlensaurem Natrium neutralisiert und auf dem Wasserbade eingedampft. Von dem hierbei erhaltenen, vollkommen trockenen Rückstande wurde nun durch mehrmaliges Ausziehen desselben mit einer Mischung aus 2 Teilen absolutem Alkohol und 1 Teil Äther das Glycerin getrennt, die äther-alkoholische Glycerinlösung in ein gewogenes Wägegläschen gebracht und der Ätheralkohol unter Anwendung gelinder Wärme verdampft. Nach den Vereinbarungen der bayerischen Vertreter für angewandte Chemie wurde das hinterbliebene Glycerin noch zwei Stunden im Wassertrockenschranke erhitzt, um alles event. anhaftende Wasser zu verjagen, hierauf das Gläschen im Exsiccator erkalten gelassen und gewogen. Es resultierte nach den beiden Bestimmungen ein Glyceringehalt von:

I. 9,67 Proz. }
II. 9,52 „ } Mittel: 9,59 Proz.

Dafs auch thatsächlich die im Wägegläschen vorhandene klare, fast farblose, dickliche Flüssigkeit Glycerin war, konnte beim Erhitzen derselben mit saurem schwefelsaurem Kalium an dem auftretenden stechenden Akroleïngeruche und an der Eigenschaft, Kupferoxydhydrat zu lösen, erkannt werden. — Obiges Resultat stimmt nun zwar nicht mit demjenigen einer von van der Becke[2]) ausgeführten Bestimmung,

---

[1]) Helfenberger, Annalen 1886.

[2]) Fresenius, Analyt. Chemie 1880, p. 294.

welche 5,99 Proz. ergeben hatte, überein, seine Richtigkeit kann aber um so weniger angezweifelt werden, als auch nach ihm auf den schon erwiesenen geringen Gehalt des Kakaofettes an freien Fettsäuren geschlossen werden mufs. Betrachtet man z. B. in Folge der Wahrnehmung, dafs im Kakaofette die Stearinsäure am reichlichsten vertreten ist, dasselbe als Tristearin, so müfste nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Tristearin}}{890} : \underset{\text{Glycerin}}{92} = 100 : x$$

$$x = 10,33 \text{ Proz.}$$

10,33 Proz. Glycerin resultieren, welche Prozentzahl der wirklich erhaltenen ziemlich nahe steht.

Versuche zur Entscheidung der Frage, ob neben Glycerinestern im Kakaofette weitere Bestandteile vorhanden sind.

Um das Kakaofett auf die Gegenwart von unverseifbaren Substanzen zu untersuchen, wurden zunächst 75 g des Fettes auf die früher bei der Glycerinbestimmung angegebene Weise verseift. Der Prozefs ging rasch von statten und war nach kurzer Frist anscheinend vollkommen beendet. Vor weiterer Behandlung mufste das noch event. in der Seife vorhandene überschüssige Ätznatron durch Einleiten von Kohlensäure in kohlensaures Salz übergeführt werden. Hierauf wurde die Seife noch durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade und zuletzt im Wassertrockenschranke vollkommen zur Trockne gebracht, in ein feines Pulver verwandelt, mit gereinigtem Sande gemengt und in einem Drechsel'schen Extraktionsapparate mit Petroleumäther (70 bis 85° siedend) 4 Stunden lang extrahiert. Nach dem Verdunsten des Petroleumäthers hinterblieb ein kleiner gelblicher Rückstand von wachsartiger Konsistenz.

Es war der Fall nicht ausgeschlossen, dafs wegen nicht vollkommener Trockenheit der Seife kleine Teilchen derselben mit in die Extraktionsflüssigkeit übergegangen waren; durch Behandeln des Rückstandes mit heifsem Wasser wurde jedoch erkannt, dafs derselbe frei von Seife war. Zur näheren Untersuchung desselben wurde er in einem kleinen mit Steigrohr versehenen Erlenmeyer'schen Kolben eine Stunde lang mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Er löste sich dabei vollkommen auf, beim Erkalten der Lösung aber schied sich eine weifse, flockige Substanz aus. Nach vollständigem Erkalten wurde die Lösung filtriert und der auf dem Filter sich befindende Rückstand in heifsem

absoluten Alkohol gelöst. Aus dieser alkoholischen Lösung schieden sich nach Konzentration und längerem Stehen Kryställchen ab, die unter dem Mikroskop und durch die Reaktion mit Chloroform und Schwefelsäure als Cholesterin erkannt wurden. Es war somit die Anwesenheit von Cholesterin im Kakaofette nachgewiesen.

Die vom Cholesterin durch Filtration getrennte Lösung wurde nun durch Eindampfen zum gröfsten Teil vom überschüssigen Essigsäureanhydrid befreit und mit alkoholischer Kalilauge behandelt. Nachdem der so erhaltene Rückstand wiederholt mit verdünntem Alkohol und Wasser behandelt worden war, wurde derselbe in heifsem Alkohol gelöst. Diese Lösung hinterliefs, nachdem sie zuvor noch durch Tierkohle entfärbt worden war, nach ihrem Verdunsten einen minimalen Rückstand, der bei 94^0 schmolz. Weitere Versuche konnten wegen Mangel an Material nicht angestellt werden.

Prüfung auf flüchtige Fettsäuren.

Es wurde nun das Kakaofett einer Untersuchung auf die Gegenwart flüchtiger Fettsäuren unterzogen und zu diesem Zwecke 75 g desselben wie früher verseift, durch Erhitzen auf dem Wasserbade der Alkohol vollkommen verjagt und die rückständige Seife in heifsem Wasser gelöst. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure im Überschusse schieden sich aus der klaren Seifenlösung die festen Fettsäuren ab. Diese wurden so lange mit heifsem Wasser gewaschen, bis dasselbe keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr gab, und für die spätere Trennung der festen Fettsäuren aufbewahrt. Die vereinigten Waschwasser, welche bei Anwesenheit flüchtiger Fettsäuren dieselben enthalten mufsten, wurden mit kohlensaurem Natrium bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, zur Trockne eingedampft und der Rückstand in einen Kolben gebracht. Nach Zusatz von Wasser und verdünnter Schwefelsäure im Überschusse wurde zur Trennung der leicht flüchtigen Fettsäuren ein Teil der Flüssigkeit destilliert. Um die in der hinterbliebenen Flüssigkeit eventuell vorhandenen schwerer flüchtigen Fettsäuren zu trennen, wurde eine Destillation mit gespannten Wasserdämpfen vorgenommen. Das erhaltene Destillat war trübe, aufserdem war eine ganz geringe Menge einer festen Säure übergegangen, welche durch Ausschütteln mit Äther dem wässerigen Destillate entzogen wurde. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine

minimale Menge einer weißen Substanz, die aber zu gering war, um weitere Versuche damit anstellen zu können. Das die leichter flüchtigen Fettsäuren enthaltende Destillat wurde nun zur Bindung und weiteren Untersuchung der ersteren mit Baryumcarbonat versetzt, längere Zeit unter bisweiligem Umrühren auf dem Wasserbade erhitzt und heiß filtriert. Nach dem Eindampfen des Filtrates auf dem Wasserbade hinterblieb ein geringer, trockener, weißer Rückstand, der näher geprüft wurde.

Ein zweiter Teil wurde in einem Glasröhrchen mit arseniger Säure erhitzt, wobei deutlich der charakteristische Geruch nach Kakodyloxyd wahrzunehmen war, der die Gegenwart der Essigsäure anzeigte.

Der dritte Teil des Rückstandes wurde mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure erhitzt. Ein dabei deutlich wahrnehmbarer Geruch nach Buttersäure - Äthylester konstatierte die Anwesenheit der Buttersäure. Die Prüfung auf Ameisensäure wurde mit einer größeren Menge Barytsalz vorgenommen, wobei es gelang, die bekannten Reduktionserscheinungen gegenüber ammoniakalischer Silberlösung und einer Lösung von Quecksilberchlorid zu erhalten.

Es ist somit durch vorstehende Versuche die Anwesenheit von geringen Mengen Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure im Kakaofett nachgewiesen.

Nachweis der festen Fettsäuren und der Ölsäuregruppe.

Es blieb jetzt noch die Prüfung auf Ölsäure und die Trennung der festen Fettsäuren übrig. Zur Isolierung der Ölsäure wurden 10 g Kakaofett in der üblichen Weise verseift, die vom Alkohol befreite Seife in Wasser gelöst und die Lösung mit essigsaurem Blei gefällt. Die so erhaltenen abfiltrierten Bleisalze der Fettsäuren mußten nun, um das überschüssige essigsaure Blei zu entfernen, mit Wasser so lange erhitzt werden, bis sie vollkommen zusammengeschmolzen waren und so nach dem Erkalten die essigsaures Blei enthaltende Flüssigkeit von der erstarrten Bleiseife bequem abgegossen werden konnte. Diese Manipulation wurde so oft wiederholt, bis in dem Waschwasser essigsaures Blei nicht mehr nachzuweisen war. Die Bleiseife wurde nun gut getrocknet und zu einem feinen Pulver zerrieben, in einen gut verschließbaren Glascylinder gebracht und mit Äther geschüttelt. Nach dem Absetzen der Bleiseife konnte die gelblich gefärbte, ölsaures

Blei enthaltende Ätherschicht mit einer Pipette leicht abgehoben werden. Das Ausschütteln mit Äther wurde nun so lange fortgesetzt, bis derselbe nicht mehr gefärbt erschien. Aus den vereinigten ätherischen Auszügen mufste nun, um Ölsäure frei zu machen, das Blei durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt werden. Nachdem dies geschehen, wurde die ätherische Ölsäurelösung durch Dekantieren vom Niederschlage getrennt, filtriert und in einem Scheidetrichter durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser von der anhaftenden Schwefelsäure befreit. Der Äther wurde nun zum gröfsten Teile abdestilliert und der letzte Anteil durch Verdunstenlassen beseitigt. Es hinterblieb eine fast farblose ölige Flüssigkeit. Diese wurde in Alkohol gelöst, die Lösung mit Ammoniakflüssigkeit bis zur fast neutralen Reaktion versetzt und mit Chlorbaryum die Ölsäure gefällt. Der abfiltrierte, voluminöse, zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschene Niederschlag von ölsaurem Baryum war blendend weifs und konnte daher sofort nach dem Trocknen, welches in einem evakuierten Exsiccator geschah, zu Barytbestimmungen verwendet werden. Zwei ausgeführte Bestimmungen ergaben 19,65 Ba, was mit der für Ölsäure berechneten Prozentzahl von 19,54 gut übereinstimmt. Der Niederschlag bestand demnach aus reinem ölsauren Baryum.

Das bei der Verseifung von 75 g Kakaofett nach Zerlegung mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Gemenge der festen Fettsäuren mufste zunächst von der Ölsäure befreit werden. Dies geschah in der Weise, dafs das Fettsäuregemenge in einer geringen Menge Alkohol unter Erwärmen gelöst und die festen Fettsäuren nach dem Erkalten durch starkes Auspressen von der alkoholischen Ölsäurelösung gesondert wurden. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Manipulation konnte mit ziemlicher Sicherheit die vollständige Entfernung der Ölsäure angenommen werden.

Um eine möglichst schnelle Trennung der festen Fettsäuren zu erreichen, wurde eine kleine Menge derselben der fraktionierten Krystallisation unterworfen und ermittelt, ob sich ein wesentlicher Unterschied der verschiedenen Fraktionen in Bezug auf ihren Schmelzpunkt bemerkbar machte. Als dies der Fall war, wurde diese Operation an einer gröfseren Menge Fettsäuren in der Weise ausgeführt, dafs durch abwechselndes Konzentrieren der Fettsäurelösung und Auskrystallisierenlassen inklusive der Mutterlauge vier Fraktionen, die in folgendem mit den Zahlen 1—4 benannt sein sollen, dargestellt wurden. Die Fett-

säuren der drei ersten Fraktionen wurden in so viel Alkohol gelöst, dafs bei Zimmertemperatur keine Ausscheidung erfolgte, und nun bei jeder Fraktion das von Heintz[1]) in seiner Arbeit über Fette angegebene Verfahren der fraktionierten Fällung mit Magnesium- und Baryumacetat angewendet. Jede Fraktion wurde nach dieser Methode mit dem 30. Teil der ursprünglich sich in Lösung befindenden Fettsäuren an Magnesiumacetat, das in wenig heifsem Alkohol gelöst war, heifs gefällt, 24 Stunden stehen gelassen, die erhaltenen Niederschläge abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, gut abgeprefst und im Exsiccator getrocknet.

Von jedem Niederschlage wurden Magnesiumbestimmungen ausgeführt und so die Molekulargröfse der betreffenden Säure bestimmt. Nach Abstumpfung der frei gewordenen Essigsäure mit einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit wurden in derselben Weise bei jeder Fraktion so lange Fällungen vorgenommen, bis keine Niederschläge mehr entstanden.

Die Isolierung der einzelnen Säuren war, wie sich aus der jetzt folgenden tabellarischen Übersicht der bei den Molekularbestimmungen erhaltenen Resultate ergibt, auf diese Weise hinreichend durchgeführt. Nach derselben bestehen die einzelnen Niederschläge in der Mehrzahl aus den Salzen je einer Säure und nur wenige sind als Gemische zu betrachten.

I. Fällung.

	Gefunden	Mittel	Berechnet für
1.	6,18 Proz. MgO	6,16 Proz.	Arachinsäure
	6,15 „ „		6,19 Proz. MgO,
2.	6,14 „ „	6,16 „	
	6,19 „ „		Stearinsäure
3.	6,56 „ „	(Gemisch)	6,79 Proz. MgO.
4.	6,74 „ „	. . . .	

II. Fällung.

	Gefunden		Berechnet für
1.	6,24 Proz. MgO	. . . .	Arachinsäure
2.	6,50 „ „	(Gemisch)	6,19 Proz. MgO,
3.	6,74 „ „	. . . .	Stearinsäure
4.	6,66 „ „	. . . .	6,79 Proz. MgO.

[1]) Journal für praktische Chemie von Erdmann u. Werther, 66, pag. 1—51.

III. Fällung.

Gefunden	Berechnet für
1. 6,17 Proz. MgO	Arachinsäure
2. 6,41 „ „ (Gemisch)	6,19 Proz. MgO,
3. 6,78 „ „	Stearinsäure
4. 6,70 „ „	6,79 Proz. MgO.

IV. Fällung.

Gefunden	Berechnet für
1. 6,81 Proz. MgO	
2. 6,72 „ „	Stearinsäure
3. 6,69 „ „	6,79 Proz. MgO.
4. 6,71 „ „	

V. Fällung.

Gefunden	Berechnet für
1. 6,83 Proz. MgO	Stearinsäure
2. 6,70 „ „	6,79 Proz. MgO,
3. 6,80 „ „	Palmitinsäure
4. 7,01 „ „ (Gemisch)	7,49 Proz. MgO.

VI. Fällung.

Gefunden	Berechnet für
1. 6,74 Proz. MgO	Stearinsäure
2. 6,69 „ „	6,79 Proz. MgO,
3. 6,97 „ „ (Gemisch)	Palmitinsäure
4. 7,49 „ „	7,49 Proz. MgO.

Nach der VI. Fällung konnten bei den Fraktionen 3 und 4 keine weiteren Niederschläge erhalten werden.

VII. Fällung.

Gefunden	Berechnet für
1. 6,71 Proz. MgO	Stearinsäure
2. 6,80 „ „	6,79 Proz. MgO.

VIII. Fällung.

Gefunden	Berechnet für
1. 6,68 Proz. MgO	Stearinsäure
2. 6,67 „ „	6,79 Proz. MgO.

IX. Fällung.

Gefunden		Berechnet für
1. 6,90 Proz. MgO 2. 7,12 „ „	Gemische	Palmitinsäure 7,49 Proz.

Da jetzt auch in der 1. und 2. Fraktion Magnesiumacetat keine Niederschläge mehr erzeugte, wurden Fällungen mit dem 20. Teil der ursprünglich in der Lösung vorhandenen Fettsäuren an Baryumacetat, das in wenig Wasser gelöst war, vorgenommen und von den erhaltenen Niederschlägen Baryumbestimmungen ausgeführt.

I. Fällung.

Gefunden	Berechnet für
1. 23,64 Proz. BaO 2. 23,55 „ „ 3. 23,57 „ „ 4. 23,53 „ „	Palmitinsäure 23,62 Proz. BaO.

II. Fällung.

(Niederschläge entstanden nur noch bei Fraktion 3 und 4.)

Gefunden	Berechnet für
3. 23,52 Proz. BaO 4. 23,64 „ „	Palmitinsäure 23,62 Proz.

III. Fällung.

(Ein Niederschlag entstand nur noch bei Fraktion 4.)

Gefunden	Berechnet für
4. 28,55 Proz. BaO	Laurinsäure 28,60 Proz. BaO.

Nachdem auch Fraktion 4 keinen Niederschlag mit Baryumacetat mehr gab, wurden alle vier Fraktionen vereinigt und der Alkohol abdestilliert.

Um einen etwa gebildeten Ester zu verseifen, wurde der Destillationsrückstand mit Kalilauge behandelt.

Ein Versuch, aus dieser Flüssigkeit durch Zusatz von Schwefelsäure noch Fettsäuren auszuscheiden, hatte kein positives Resultat, woraus wohl mit Recht geschlossen werden konnte, dafs die Fällung dieser Säuren mit Magnesium- und Baryumacetat eine vollständige gewesen war.

Der jetzt folgenden gedrängten Zusammenstellung der bei der Untersuchung über die Bestandteile des Kakaofettes erhaltenen Resultate seien die bei der Trennung der festen Fettsäuren und bei der Prüfung auf Ölsäure erhaltenen vorangestellt. Vor allem mufs hervorgehoben werden, dafs im Kakaofette eine höher molekulare Säure als die Arachinsäure nicht nachgewiesen werden konnte und daher die Existenz der von Kingzett angedeuteten Theobromasäure, die auch Traub nicht zu isolieren vermochte, ausgeschlossen ist. Ferner wurde durch die Magnesium- und Baryumbestimmungen das schon früher nachgewiesene Vorkommen der Ölsäure, ferner der Stearin-, Palmitin- und Laurinsäure in Form von Glyceriden im Kakaofett bestätigt. Wegen Mangel an Barytsalz konnten Schmelzpunktbestimmungen und andere Versuche zur Erörterung der Frage, ob die bei der letzten Baryumbestimmung erhaltene, auf die Laurinsäure hinweisende Molekularformel wirklich der Laurinsäure oder einer derselben isomeren Säure angehöre, nicht angestellt werden.

Durch umfangreiche, sowohl mit Natriumphosphatlösung, als auch mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge angestellte Aciditätsbestimmungen wurde dargethan, dafs freie Fettsäuren im Kakaofette nur in sehr geringer Menge vorhanden sind.

Die Prüfung auf unverseifbare Substanzen liefs die Anwesenheit von Cholesterin und eines nicht näher bestimmten hoch molekularen Alkohols erkennen.

Die von verschiedener Seite angezweifelte Anwesenheit flüchtiger Fettsäuren im Kakaofette kann infolge der erhaltenen positiven Resultate bei der Prüfung auf Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure nicht mehr geleugnet werden.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Über Anilintrisulfosäure berichten G. T. Hartshorn und C. L. Jackson. Dieselbe wird dargestellt durch Erhitzen von Anilin mit einem Überschufs von Schwefelsäure und der berechneten Menge von Kaliumsulfat in einer Porzellanschale bis zur beginnenden Verkohlung. Die freie Säure krystallisiert aus Wasser in glänzenden, flachen Prismen von beträchtlicher Gröfse.

Das Kaliumsalz $C_6H_2 . NH_2 . SO_3H(SO_3K)_2 + 3H_2O$ krystallisiert in dünnen Nadeln.

Das Bleisalz $C_6H_2 . NH_2 . SO_3H(SO_3)_2Pb$ bildet seidenartige, wasserfreie Nadeln.

Die Thatsache, daſs nur zwei Atome eines einwertigen resp. ein Atom eines zweiwertigen Metalles in den Salzen vorhanden sind, läſst sich durch die Annahme erklären, daſs einer der drei Sulfonsäurewerte mit der Amidogruppe zu einem Salz vereinigt ist. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 2032.)*

Über Wismutalkyle. A. Marquardt's Untersuchungen haben ergeben, daſs Wismutalkyle leicht und in glatter Reaktion durch Wechselwirkung einer ätherischen Lösung von Bromwismut mit Zinkalkyl erhalten werden. Das Wismutmethyl $Bi(CH_3)_3$ ist das beständigste der Wismutalkyle, mit zunehmendem Kohlenstoffgehalte der Alkyle nimmt ihre Affinität zum Wismut ab. Die Wismutalkyle addieren ferner nicht die Halogene, sondern bilden mit ihnen Dialkylwismuthalogene, z. B. $(C_4H_9)_2BiBr$. Sie vereinigen sich auch nicht mit Jodalkylen zu den Phosphoniumverbindungen analogen Verbindungen, sondern sind bei gewöhnlicher Temperatur gegen die Jodalkyle indifferent; bei hoher Temperatur setzen sie sich damit um unter Bildung von Monoalkylwismutdijodid und Kohlenwasserstoffen. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 2035.)*

Über eine neue Base aus dem Pflanzenreich berichtet A. Kossel. Er konstatierte dieselbe im Thee-Extrakt, worin sie in geringeren Mengen neben dem Caffeïn auftritt. Das Theophyllin, wie Verf. die neue Pflanzenbase benannt hat, entspricht der Formel $C_7H_8N_4O_2 + H_2O$, bei 110° verliert es sein Krystallwasser, schmilzt bei 264° und sublimiert bei höherer Temperatur. Seine Zusammensetzung stimmt überein mit der des Theobromins sowie mit der des im Harn aufgefundenen Paraxanthins; dagegen krystallisiert das Theobromin wasserfrei. Das Theophyllin bildet wie das Theobromin eine Silberverbindung, welche sich auf Zusatz von Silbernitrat zu der wässerigen Lösung der Base amorph ausscheidet. Durch Erhitzen derselben mit Jodmethyl und etwas Methylalkohol im geschlossenen Rohre wurde Monomethyltheophyllin $C_8H_{10}N_4O_2$ erhalten, welches in seinen Eigenschaften mit dem Caffeïn vollständig übereinstimmt. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 2164.)*

Die Wirkung künstlicher Farbstoffe auf den tierischen Organismus studierte Th. Weyl. Dieselbe muss in jedem einzelnen Falle durch den physiologischen Versuch ermittelt werden, da chemische Konstitutionsformeln, selbst wenn sie den adäquatesten Ausdruck der Synthesen und Umsetzungen eines Stoffes darstellen, auf Giftigkeit oder Unschädlichkeit eines Farbstoffes nur in seltenen Fällen Schlüsse gestatten. Die Versuche wurden mit Hunden angestellt.

Von Nitrosofarbstoffen wurde Naphtolgrün B untersucht und erwies sich vom Magen aus unschädlich, selbst wenn man Tieren 14 Tage lang täglich 1—2 g oder auf einmal 4 g mit der Schlundsonde beibrachte. Von den Nitrofarbstoffen erwies sich das Dinitrokresol (Safransurrogat) als giftig. Das Martiusgelb (Dinitro-α-Naphtol), welches vom Kaninchen gut vertragen wurde, tötet mittelgroſse Hunde schon in kleiner Dosis.

Dagegen zeigte sich eine Sulfosäure des Martiusgelb, das Naphtolgelb S, durchaus unschädlich.

Zu den giftigen Nitrofarbstoffen gehört ferner, wie schon lange bekannt ist, die Pikrinsäure, desgleichen Aurantia. Auch drei Safraninpräparate des Handels fand der Verfasser giftig, wohingegen er einen giftigen Azofarbstoff bis jetzt nicht angetroffen hat. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 2191.)*

Über Isolierung der höheren Normalparaffine aus Braunkohlenparaffin. F. Krafft konnte aus einem bei ca. 30—35⁰ schmelzenden Paraffin aus Braunkohlen die Kohlenwasserstoffe Heptadecan $C_{17}H_{36}$, Octadecan $C_{18}H_{38}$, Nonadecan $C_{19}H_{40}$, Eicosan $C_{20}H_{42}$, Heneicosan $C_{21}H_{44}$, Docosan $C_{22}H_{46}$ und Tricosan $C_{23}H_{48}$ isolieren, welche mit den entsprechenden künstlichen Normalparaffinen hinsichtlich ihrer Schmelz- und Siedepunkte völlig übereinstimmten.

Der Schmelzpunkt eines Handelsparaffins gibt einen Anhalt dafür, welche Kohlenwasserstoffe hauptsächlich vertreten sind. Ein Handelsparaffin von etwa 42—47^0 Schmelzpunkt besteht vorwiegend aus Tricosan $C_{23}H_{48}$ und den beiden nächsthöheren Homologen.

Ein anderes Handelsparaffin, welches unter allmählichem Erweichen bis zu 57,5^0 schmolz, enthielt zweifellos als Hauptbestandteil Heptacosan $C_{27}H_{56}$ und daneben die beiden benachbarten Homologen $C_{26}H_{54}$ und $C_{28}H_{58}$. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 2256.)*

Über Pyridin- und Piperidinbasen veröffentlicht A. Ladenburg eine sehr umfangreiche Arbeit, der einige Notizen entnommen werden mögen.

α-Propylpiperidin, Coniin $C_8H_{17}N$. Die Pyridinbasen werden in heifser alkoholischer Lösung durch Reduktion mittels Natrium in Piperidinbasen übergeführt. Auf diese Weise erhielt Ladenburg durch Reduktion des *α*-Allylpyridins das *α*-Propylpiperidin. Dasselbe siedet bei 166—167^0 — Coniin bei 166—166,5^0 — und gab bei der Analyse auf die Formel $C_8H_{17}N$ stimmende Zahlen. Es stimmte im Geruch und im Verhalten gegen Wasser durchaus mit dem Coniin überein und hatte bei 0^0 0,8626 spez. Gewicht, während das von besonders reinem Coniin zu 0,8625 bestimmt wurde. Das *α*-Propylpiperidin darf als chemisch identisch mit dem Coniin betrachtet werden. Auch in ihrer physiologischen Wirkung erwiesen sich beide Basen als völlig identisch, und trotzdem ist das *α*-Propylpiperidin nicht identisch, sondern physikalisch isomer mit dem Coniin, denn es ist optisch inaktiv, während letzteres den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ablenkt.

Es gelang jedoch dem Verfasser, durch Krystallisation der weinsauren Salze, welche durch einen Krystallsplitter von rechtsweinsaurem Coniin eingeleitet wurde, die Zerlegung des *α*-Propylpiperidins in viele Isomeren. Der ausgeschiedene Krystallbrei wurde abgeprefst und durch Kaliumhydrat das Salz zerlegt und die Base abdestilliert. Sie war optisch aktiv, völlig identisch mit natürlichem Coniin und dadurch die erste vollständige Synthese eines Alkaloids ausgeführt. Aus der abgeprefsten Mutterlauge wurde das linksdrehende *α*-Propylpiperidin oder Coniin erhalten. *(Liebig's Ann. d. Chemie 247, p. 1—98.)*

Einen Beitrag zum Chemismus der Verbrennung liefert C. Lüdeking. Verfasser beobachtete bei gewissen Experimenten mit Titansäure, dafs in der inneren Flamme eines Bunsenbrenners, welche durch gehörige Regulierung der Luftzufuhr gerade ein wenig leuchtend gemacht war, sehr leicht die Verbindung $3Ti_3N_2 + TiCy_2$ entsteht, welche so oft in Eisenschmelzöfen beim Verschmelzen titanhaltiger Eisenerze vorgefunden wird. Vermöge ihres charakteristischen Aussehens ist es in der That möglich, auf diese Weise sehr kleine Mengen von Titansäure zu erkennen. Man löst die fragliche Substanz in der Öse eines dünnen Platindrahtes in einer kleinen Menge Natriumcarbonat und bringt alles Natrium in der inneren Flamme zur Verflüchtigung, wobei sich das kupferrote $3Ti_3N_2 + TiCy_2$ bildet, wenn Titan zugegen ist.

Umgekehrt lässt sich die Probe verwenden zur Entdeckung der Gegenwart des Cyans in verschiedenen Flammen. Die kupferrote Verbindung (Anwendung von etwas Titansäure und Natriumcarbonat) wurde erzeugt in der Flamme eines Talglichtes, eines Paraffinlichtes, von Petroleum und von Alkohol. In allen diesen Flammen war demnach Cyangas gebildet und durch Titan gebunden worden. Es könnte nun Titan das inducierende Agens zur Bildung des Cyans sein, es schien deshalb von grofsem Interesse, festzustellen, ob Cyan oder Cyanwasserstoff in diesen Flammen durch direkte Bindung des atmosphärischen Stickstoffes entsteht bezw. ob der atmosphärische Stickstoff in dem gewöhnlichen Prozefs der Verbrennung von Kohlenstoffverbindungen eine chemische Rolle spielt.

Die Versuche des Verfassers, bezüglich deren Einzelheiten auf die Originalabhandlung verwiesen werden mufs, ergeben nun das interessante Resultat, dafs der Stickstoff der Atmosphäre allgemein sich beteiligt in der Verbrennung kohlenhaltiger Substanzen unter vorübergehender Bildung von Cyan oder Cyanwasserstoff, dafs also Kohlenstoff und Stickstoff sich direkt mit einander verbinden können bei hoher Temperatur. *(Liebig's Ann. d. Chemie 247, p. 122.)*

In Fortsetzung seiner Arbeit über **die Bildung von Ultramarinblau auf nassem Wege** kommt F. Knapp auf den schwarzen Schwefel zu sprechen. Aller Schwefel, namentlich die Schwefelblumen enthalten nachweisbare Mengen von Eisen; Salzsäure entzieht ihnen dasselbe, jedoch nur teilweise, nur soweit nämlich, als es nicht von Schwefelpartikeln eingeschlossen ist. Je nachdem man nun vorher mit Salzsäure behandelt hat oder nicht, geht das Eisen ganz oder teilweise mit in die Schwefelleber über. Beim Auflösen der letzteren in Wasser scheidet sich ein schwarzer Niederschlag aus, von dem ein erheblicher Teil der wiederholten Behandlung mit Cyankalium widersteht. Dieser vom Schwefeleisen befreite Körper ist nun äufserst widerstandsfähig gegen die verschiedensten Agentien und bildet getrocknet ein zartes, schwarzes Pulver, welches unter dem Mikroskope in den für den Reflex des Lichtes passend gelagerten Teilchen einen lebhaften metallischen Glanz zeigt. Es löst sich weder in Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, noch in Königswasser, auch nicht in Ätzalkalilaugen. Dagegen wird es beim Schmelzen mit Ätzkali und beim Schmelzen mit Ätznatron und Salpeter aufgeschlossen; das Aufschliefsungsprodukt, mit Wasser aufgenommen, wird von Chlorbaryum reichlich gefällt. Hierdurch, sowie durch den Umstand, dafs es bei Gegenwart von Schwefeleisen in gelben Schwefel umgewandelt wird und dafs es beim Erhitzen ohne Rückstand verbrennt, geht hervor, dafs es Schwefel ist und zwar eine schwarze Modifikation desselben, welche Magnus im Jahre 1854 zuerst beobachtet hat. Die Grundbedingung der Bildung dieser schwarzen Modifikation ist: plötzliche Einwirkung eines höheren Hitzegrades auf den gelben Schwefel, weit über seinen Siedepunkt. Läfst man z. B. auf einen vorher über der Lampe erhitzten Porzellandeckel ein Körnchen Schwefel fallen, so bleibt nach Verflüchtigung des Überschusses regelmäfsig ein schwarzer Fleck zurück.

Im überhitzten Rhodankalium wird der Schwefel durch Dissociation frei und zwar bei der hohen Temperatur in der schwarzen Modifikation. Dieser geht sofort mit dem feurig-flüssigen Cyankalium in blaue Lösung. Hierher gehört auch die frappante Erscheinung mit der reichen blauen Färbung des Borax mit Schwefelnatrium: im Flufs des Borax, also in hoher Temperatur, wird durch die zugesetze Borsäure Schwefel frei als schwarzer Schwefel, der dann in dem Borat ein höchst günstiges Menstruum findet, das ihn in voller Farbenentwickelung blau färbt.

Schmilzt man in einem Tiegel verknistertes Chlornatrium zu klarem Flufs und setzt dann kleine Brocken Schwefel hinzu, so bildet der einfallende Schwefel sofort einen tief schwarzen Tropfen. *(Journ. f. prakt. Chemie 38, p. 48.)* *C. J.*

Vom Auslande.

Über vegetabilische Fermente, die analog wie Labflüssigkeit aus Milch das Caseïn abscheiden, berichtet Prof. J. R. Green, „Nature", July 19, p. 275. Besonders interessant ist das Vorkommen eines Milch koagulierenden Ferments in Pinguicula, da dieses Gewächs zu den fleischfressenden Pflanzen gehört. Ein Milch koagulierendes Ferment enthalten ferner Acanthosicyos harrida und Whitania somnifera. Erstere Pflanze ist in Afrika einheimisch, gehört zur Familie der Cucurbitaceen und enthält das Ferment in dem Saft, dem Fleisch und der Rinde der reifen Frucht; in der unreifen Frucht konnte es nicht aufgefunden werden. Durch Kochen wird es zerstört, das Trocknen der Früchte an der Sonne verändert es nicht; es ist löslich in 60 Proz. Alkohol sowie in 50 Proz. Kochsalzlösung. Bei Whitania somnifera, einer Pflanze des nördlichen Indiens, findet sich das Ferment hauptsächlich in den Samen, es ist in Salzlösung und in Glycerin löslich.

In den unreifen Samen von Datura Stramonium hat Prof. Green die Anwesenheit eines ähnlichen Ferments konstatiert, dasselbe scheint aber merkwürdigerweise in den reifen Samen nicht vorzukommen.

Prof. Green glaubt, dafs das Vorkommen dieser Fermente gerade in solchen Pflanzenteilen, die zur Fortpflanzung dienen, mit der Ernährung des Keimlings aus den Reservestoffen während des Keimens in gewisser Beziehung zu stehen scheint. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 944, p. 63.)*

Über die Nahrung und das Plasmodium zweier Myxomyceten macht Mr. Arthur Lister einige interessante Mitteilungen in „the Annals of Botany", July, p. 1. Derselbe beobachtete eine Kultur der beiden Schleimpilze Badhamia utricularis und Brefeldia maxima zwölf Monate hindurch und fand hierbei, dafs der erstgenannte Pilz in hohem Grade die Fähigkeit besitzt, die verschiedenen Nährstoffe zu unterscheiden und auszuwählen. Der Vermehrung resp. Verminderung seiner Bewegungsthätigkeit entsprechend, zieht er als Nahrung vor die Pilze Agaricus campest., Buletus flavus und Stereum hirsutum, während Hypholoma fascicularis ungelöst zurückgelassen wurde und in einem Falle sogar das Absterben des Pilzes veranlafste. Bei mäfsiger Wärme aufgequollene Stärke wurde ebenfalls von dem Pilze aufgenommen und diente ihm als Nahrung. Nicht aufgeklärt wurden durch Lister's Beobachtungen die Ursache der rhythmischen Bewegungen des Plasmodiums des Pilzes. Licht scheint auf dieselben keinen Einflufs auszuüben, dagegen verursacht ein Mangel an Feuchtigkeit den Übergang des Pilzes in den Zustand eines Sclerotiums. *(Durch Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 944, p. 66.)* *J. Sch.*

Philothion wurde von dem Entdecker de Rey-Pailhade eine Substanz genannt, welche die Fähigkeit besitzt, die Verbindung des Schwefels mit Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur zu veranlassen. Man erhält sie durch Ausziehen gut ausgewaschener, frischer Oberhefe mit 86 procz. Weingeist, Abgiessen der klaren Flüssigkeit nach mehrtägigem Stehen und Filtration. Diese schwach gelblich gefärbte, wenig sauer reagierende Flüssigkeit erzeugt auf mit Weingeist befeuchteten Schwefel gebracht Dünste von Schwefelwasserstoff, so dafs darüber gehaltenes Bleiacetatpapier sich rasch schwärzt. Die gelöste Substanz

ist nicht etwa erst durch Einwirkung des Weingeistes auf die Hefe entstanden, sondern war ein physiologischer Bestandteil der letzteren, denn mengt man Hefe mit Zuckerwasser und Schwefel, so entweicht bei der Gährung eine Mischung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Philothion wirkt auf den Schwefel bei Bluttemperatur am stärksten, bei viel höheren Temperaturen geht die Wirkung verloren, ebenso durch Behandeln mit einer Reihe von Säuren und Salzen. Übrigens ist das Vorhandensein jener Substanz auch im tierischen Gewebe, in der Muskelsubstanz, in der Rindsleber, im Schafhirn festgestellt worden. Ihre Funktion, den Schwefel in eine lösliche, absorbierbare Form zu bringen, kann als Seitenstück zur Rolle des Hämoglobins gegenüber dem Sauerstoff angesehen werden. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 167.)*

Antipyrinreaktionen werden von Yacoubian angegeben, bestehend in einer Rotfärbung durch eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure. Eine gleiche Färbung tritt ein, wenn man einer weingeistigen Antipyrinlösung etwas Salpetersäure und Schwefelsäure zusetzt. Fügt man sofort einige Tropfen Wasser bei, so entsteht ein grüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag. In einer Lösung von Antipyrin in Ätherweingeist treten die angegebenen Reaktionen erst ein, nachdem der Äther abgedunstet ist. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 152.)*

Verfälschung von Olivenöl mit Baumwollsamenöl wird nach Millau mit absoluter Sicherheit in folgender Weise erkannt: Man erhitzt das zu untersuchende Öl in einer geräumigen Porzellanschale auf etwa 110° und verseift dann mittels einer hinreichenden und mit ihrem gleichen Gewicht Weingeist gemischten Menge Natronlauge, worauf mit einer reichlichen Menge kochenden Wassers verdünnt und während des Siedens durch zehnfach verdünnte Schwefelsäure die Fettsäure abgeschieden wird. Von letzterer werden dann etwa 4 g in einem Reagiercylinder mit 20 ccm reinen Alkohols bis zur Lösung im Wasserbade erwärmt, worauf man 2 ccm einer 30 proz. wässerigen Silbernitratlösung zugibt und im Wasserbade so lange erhitzt, bis ein Drittel der Flüssigkeit verdampft ist. Reines Olivenöl jeglicher Provenienz wird in seinen Fettsäuren hierbei vollständig unverändert bleiben, dagegen findet unbedingt Silberreduktion und Schwärzung der Fettsäuren statt, wenn jenes auch nur 1 Proz. Baumwollsamenöl beigemengt enthielt. *(Mon. scient. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 170.)*

Der Nachweis von Sesamöl im Olivenöl mittels zuckerhaltiger Salzsäure kann dann zu Mifsverständnissen Veranlassung geben, wenn das untersuchte Olivenöl noch ziemlich frisch und deshalb nicht ganz frei von jenen Substanzen ist, welche beim Pressen des Öles sich in der gleichzeitig mit dem Öl gewonnenen wässerigen Flüssigkeit befinden und bei jener Probe ebenfalls die für Sesamöl charakteristische rötliche Färbung geben. Millau empfiehlt daher, diese Prüfung nicht mit dem Öle selbst, sondern mit den durch Zersetzung seiner Natronseife mittels Schwefelsäure zunächst daraus abgeschiedenen Fettsäuren vorzunehmen. Werden diese dann bis 110° von allem Wasser befreit und nachher auf ein gleiches Volumen in einem Reagiercylinder befindlicher zuckerhaltiger Salzsäure gegossen, so erhält man bei reinem Olivenöl keine Spur einer Färbung, wohl aber ein deutliches Rosa, wenn Sesamöl auch in noch so kleiner Menge zugegen war. *(Mon. scient. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 169.)*

Zum Nachweis einer Verfälschung des Olivenöls mit den meisten Samenölen eignet sich nach Brullé folgendes Verfahren: Man erhitzt 0,1 g gepulvertes Eiweifs mit 2 ccm Salpetersäure und 10 ccm des zu

untersuchenden Öles in einem Reagiercylinder über der Lampe zum Sieden der Säure in der Art, dafs durch die Siedebewegung eine Mischung des Ganzen stattfindet. Bei reinem Öl erhält man eine licht grünlichgelbe Färbung, welche einer ausgesprochen bernsteingelben bis dunkelorangegelben Platz macht, wenn 5—50 Proz. Samenöle irgend welcher Art dem Olivenöle beigemischt waren. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 171.)*

Eine neue Reaktion der Harnsäure, von Denigès angegeben, beruht auf der Umwandlung der letztern in Alloxanverbindungen durch Einwirkung von Bromwasser oder Salpetersäure, Auflösung des Reaktionsproduktes in konzentrierter Schwefelsäure und Blaufärbung dieser Lösung durch Benzol. Ein kleinstes Körnchen Harnsäure genügt zur Anstellung des Versuches, welcher mit wenigen Tropfen Salpetersäure unter leichtem Erwärmen weitergeführt wird, während man zur Lösung des Verdampfungsrückstandes einige Kubikcentimeter Schwefelsäure und zur schliefslichen Hervorrufung der Blaufärbung wieder wenige Tropfen rohes Benzol benutzt. Sobald dieses letztere verdunstet, geht die Färbung in Braun über, wird aber auf neuen Benzinzusatz wieder blau. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 161.)*

Die näheren Bestandteile des Kajeputöls sind von Voiry untersucht und erforscht worden. Nachdem derselbe durch Fraktionierung bei Normaldruck nach einander kleine Mengen eines linksdrehenden Terebenthens und etwas Benzaldehyd, als Hauptprodukt aber das mit dem Eucalyptol identische Kajeputol erhalten hatte, ohne die Temperatur von 160^0 zu überschreiten, erhielt er bei weiterer Destillation unter einem auf 4 cm Quecksilberhöhe ermässigten Druck zwischen 130—140^0 und durch Befreiung des Destillates von anderen Bestandteilen mittels Behandlung mit heisser alkoholischer Kalilösung eine bei —15^0 erstarrende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, welche als Terpilenol erkannt wurde. Identisch mit den gleich zusammengesetzten einatomigen, den Borneolen isomeren Alkoholen, hat es eine Dichte von 0,947 und bildet wie sie ein Dichlorhydrat von der Formel $C_{10}H_{16}.2HCl$; es ist ohne Wirkung auf das polarisierte Licht. Man darf unter diesen Umständen annehmen, dafs die von anderen Experimentatoren bei Untersuchung mancher ähnlichen Öle erhaltenen, bei 220^0 unter teilweiser Dehydratation siedenden Produkte entweder reines oder mit seinen Formyl-, Acetyl-, Butyl- und Valerianylderivaten gemengtes Terpilenol waren. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 149.)* *Dr. G. V.*

C. Bücherschau.

Universalpharmakopöe von Dr. Br. Hirsch. Zweiter Band, 1. und 2. Lieferung. Vandenhoeck & Ruprecht's Verlag, Göttingen, 1888.

Die harte Geduldsprobe, auf welche die Unterzeichner dieses Werkes, dessen erste Hälfte vor bald zwei Jahren abgeschlossen worden ist, gestellt wurden, scheint jetzt ihr Ende erreicht zu haben, nachdem die zwischen Verfasser und früherem Verleger entstandenen Meinungsverschiedenheiten durch Zurücktreten des letzteren ihr Ende erreicht haben. Den Besitzern des von jetzt ab in raschem Tempo seinem auf Ostern des nächsten Jahres festgesetzten Schlusse entgegeneilenden Werkes

mag es zum Troste gereichen, dafs die Verzögerung nach Vollendung des ersten Bandes wenigstens den einen Vorteil gebracht hat, dafs im zweiten Band auch der Inhalt der inzwischen neu erschienenen Pharmakopöen mitberücksichtigt werden kann. Vielleicht wird es sogar ermöglicht werden können, letzteres auch für die durch das Alphabet schon überholten Artikel des ersten Bandes in Form eines kleinen Anhanges am Schlusse des Gesamtwerkes thun zu können und dieses damit vollständig auf die Höhe des Augenblicks zu heben. Es kann kaum einem Zweifel unterliegen, dafs das vorliegende Werk, dessen beide neuesten, von Kali causticum bis Mixtura Balsami Copaivae vinosa reichende Lieferungen sich den früheren in allem würdig zur Seite stellen, nicht nur dem einzelnen Apotheker sich in der Praxis nützlich erweisen, sondern auf lange Zeit hinaus überall dort eingehend studiert und vergleichenden Betrachtungen unterzogen werden wird, wo man mit Neuherausgabe einer Landespharmakopöe beschäftigt ist. Dafür bürgt schon die Autorität, welche der Name des Verfassers auf dem Gebiete des Pharmakopöewesens besitzt.

Heidelberg. *Vulpius.*

Jahresbericht über die Fortschritte in der Lehre von den pathogenen Mikroorganismen, umfassend Bakterien, Pilze und Protozoen, von Dr. med. P. Baumgarten, a. o. Professor an der Universität Königsberg. III. Jahrgang. 1887. Preis 12 Mark. Braunschweig, Harald Bruhn.

Dieser dritte Jahrgang des rühmlichst bekannten Jahresberichtes von Prof. Baumgarten schliefst sich nicht nur seinen Vorgängern an, sondern übertrifft dieselben noch an Reichhaltigkeit. Der zweite Bericht brachte bereits eine stark vermehrte Zahl von Referaten gegenüber dem ersten und dieser dritte bringt wiederum eine noch gröfsere Zahl referierter Spezialarbeiten. Auf 494 Druckseiten nebst vollständigem Autoren- und Sachregister legt uns der Verfasser die Arbeit eines halben Jahres vor und läfst uns staunen über einen solchen ungewöhnlichen Fleifs. Der Jahresbericht von 1886 brachte 535 Abhandlungen gegen 817 im vorigen Jahre, somit hat der vorliegende Bericht ungefähr 300 einschlägige Arbeiten mehr gebracht als der Vorgänger. Bekanntlich ist der Verfasser ein Forscher, welcher mitten in der Bewegung und in direkter Nähe der Tagesfragen steht, es kann daher nicht anders sein, als dafs wir die angezogenen Arbeiten gewissermafsen kritisch gesichtet vorgelegt bekommen. Es ist gewifs sehr schwierig, hier die geforderte Unparteilichkeit innezuhalten, die einem Jahresbericht eigen sein soll; dafs diese Unparteilichkeit jedoch bis zu den zulässigen Grenzen in diesem Bericht streng durchgeführt ist, das ist ein besonderer Vorzug, auf den nicht alle Jahresberichte stolz sein können. Es sei hier besonders hervorgehoben, dafs alle Referate rein sachlich wiedergegeben sind, und dafs Verfasser seine eigenen Ansichten in kurzen Anmerkungen abgibt, wodurch das Ganze nur gewinnen kann.

In der vorigen Kritik wurde darauf hingewiesen, dafs die Pasteur'sche Wutimpfung gar nicht referiert war. Nach einer Äufserung des Verfassers auf Seite 90 sind diese Referate absichtlich fortgelassen, weil damals ein pathogener Pilz der Lyssa noch nicht aufgefunden war.

Bekanntlich ist es bis heute noch nicht gelungen, den spezifischen Wutpilz so zu diagnostizieren, dafs die Ätiologie der Wut erklärt, dafs durch Reinkulturen diese Krankheit übertragen und dafs der Pilz bei jedem Wutfall sicher nachgewiesen werden kann. So lange diese Forderungen nicht erfüllt sind, ist es ja nicht möglich, von dem Lyssa-Pilz, -Coccus oder -Bazillus zu reden.

Im vorliegenden Bericht werden nun 50 einschlägige Arbeiten kurz referiert, die teils für, teils gegen Pasteur gehalten sind. Es scheint

jetzt sicher zu sein, dafs Hunde durch die Präventivimpfungen immun gegen frische Strafsenwut gemacht werden können, dagegen dürfte die Impfung auf Menschen zur Zeit noch recht gefährlich sein.

Im speziellen schliefsen die Referate die pathogenen Pilze immer mehr ab, und da Verfasser das grofse Gebiet ganz allein bearbeitet, so kann man unmöglich eine Erweiterung des Berichtes auf Gärung und Bakteriochemie verlangen, dafür müfste ein besonderer Bericht geschaffen werden. Das Bedürfnis liegt doch entschieden vor!

Der kurze Abschnitt über Saprophytische Pilze gibt in 30 Referaten nur einen sehr kleinen Teil der Arbeiten über Gärung, Farbstoff und leuchtende Pilze wieder, und auch diese Arbeiten werden nur in Rücksicht auf pathogene Charaktere referiert.

So hat der Herr Verfasser die sich selbst gezogenen Grenzen nicht überschritten, in diesen Grenzen dagegen etwas so tüchtiges geschaffen, dafs das Werk nicht allein in Deutschland, sondern in der ganzen Welt seine Verehrer finden wird. Hoffen wir, die wir auch den chemischen Pilzwirkungen ein hohes Interesse entgegenbringen, dafs uns bald ein Jahresbericht über die Fortschritte der zymogenen etc. Pilze in derselben gediegenen Abfassung, wie vorliegende, geboten wird, zu dem auch der Verlag das Seine rühmlichst beigetragen hat.

Grofs-Neuhausen. *Marpmann.*

Von **Köhler's Medizinalpflanzen** (Gera-Untermhaus) liegt die Doppellieferung 31/32 vor. Dieselbe enthält den Text zu den in der vorhergehenden gebrachten Tafeln: Uncaria Gambir Roxb., Cephaëlis Ipecacuanha Willd., Coffea arabica L., alle drei der Familie der Rubiaceae angehörig, Strychnos Nux vomica L. — Loganiaceae — und Olea europaea L. — Oleaceae. Die ersteren vier sind in Ostindien, Südamerika und Afrika einheimisch und werden dort in umfangreicher Weise angebaut, der Olivenbaum im südlichen Europa. Die Tafeln sind nach Originalzeichnungen des Herrn Prof. Schmidt-Berlin angefertigt. Vom Text gilt, was bei früheren Besprechungen stets hervorgehoben: überall scharfe Charakteristik der Pflanzen und ihrer Organe, namentlich der offizinellen Teile, ausreichende Angaben über Vorkommen, Namen, Einsammlung resp. Gewinnung, Bestandteile, Verwechslungen etc. Eine besonders eingehende Behandlung haben hier Ipecacuanha und Coffea erfahren. An Abbildungen enthält die Doppellieferung Schoenocaulon officinale A. Gray, Anacyclus Pyrethrum D. C., Styrax Benzoin Dryand, Vanilla planifolia Andr., Fraxinus Ornus T., Illicium anisatum Louv., Citrullus Colocynthis Schrad. und Astragalus adscendens Boiss. Sie alle lassen, was Gesamthabitus wie die einzelnen Organe anbelangt, an Schönheit und Korrektheit nichts zu wünschen übrig.

Jena. *Dr. Bertram.*

Anthropologie mit Berücksichtigung der Urgeschichte des Menschen, allgemein fafslich dargestellt von Dr. Moritz Alsberg. Stuttgart, Verlag von Otto Weisert. Vollständig in ca. 8 Lieferungen à 0,50 Mark.

Ausgegeben sind die ersten drei Lieferungen, der Inhalt in besondere Kapitel abgegrenzt. Das erste behandelt die Aufgaben und die Bedeutung der Anthropologie und den Entwickelungsgang der anthropologisch-urgeschichtlichen Forschung.

Nachdem auf die schwierige Aufgabe hingewiesen, aus den spärlichen Überresten und undeutlichen Spuren längst vergangener Generationen von Menschen ein Bild der Urzustände des vor Jahrtausenden lebenden Geschlechts zu geben, entwirft Verfasser ein Bild des Ent-

wickelungsganges, welchen der Mensch von seinen frühesten Stadien bis zur Gegenwart durchgemacht. Dabei wird die Bedeutung der durch Darwin und seine Schüler begründeten Lehre von der durch Anpassung an die verschiedenen Lebensbedingungen bewirkten allmählichen Vervollkommnung erörtert. In Kap. II wird die Stellung des Menschen im Tierreich besprochen und werden unter Beigabe zahlreicher Zeichnungen die Momente hervorgehoben, durch welche die Gattung „Mensch“ sich auch von den ihm am nächsten stehenden Säugetieren, den Affen, unterscheidet und als solche 1. die bedeutende Entwickelung des Gehirns, 2. die artikulierte Sprache, 3. der aufrechte Gang und 4. die Ausbildung der Hand bezeichnet. Kap. III handelt von den menschlichen Rassenmerkmalen. Es wird hier die Frage aufgestellt, ob die durch verschiedene Abweichungen bezüglich der körperlichen Organisation sich von einander unterscheidenden, unsere Erde bewohnenden Menschengruppen als besondere Arten oder nur als Varietäten aufzufassen, die letztere Annahme als die richtige bezeichnet und begründet. Weiter wird berichtet über die Urheimat und das Alter des Menschengeschlechts, über die Entstehung der verschiedenen Rassen und über die Ursachen, auf denen die Bildung derselben beruht. In Kap. IV wird diese Frage weiter besprochen und namentlich die, wie wir uns die Rassenbildung vorzustellen, wie aus dem der tierischen Bildung noch nahestehenden Urmenschen durch allmähliche Umgestaltung die derzeitigen Menschenrassen hervorgegangen. Es werden dann alle die hierbei in Betracht kommenden Momente — klimatische und sonstige Lebensverhältnisse, Wechsel in der Ernährung etc. — hervorgehoben. Kap. V berichtet über die ältesten Menschenreste und die fossilen Menschenrassen. Die richtige Deutung der im Diluvium aufgefundenen Reste von menschlichen Skeletten, zugleich mit Knochen der von ihnen erlegten Tiere und den primitivsten Gerätschaften, liegt erst wenige Jahrzehnte zurück. Verfasser geht zunächst näher auf diese prähistorischen Funde und Fundstätten und die auf dieselben begründeten drei Epochen des vorgeschichtlichen Zeitalters — Stein, Bronze, Eisen — ein, bespricht eingehend die gefundenen fossilen Menschenknochen und die zu Waffen etc. verarbeiteten verschiedenen Gerätschaften. Kap. VI handelt von Mensch und Tier des Diluviums. Hier werden nun, soweit dies bei der zur Zeit noch lückenhaften Kenntnis gestattet, die Verhältnisse, unter denen Mensch und Tier dieser Epoche lebten, in allgemeinen Umrissen geschildert und aus den Beziehungen beider zu einander berechtigte Schlüsse gezogen. So wird die zu der Zeit lebende Tierwelt, die in ihrer Zusammensetzung die gröstmöglichen Kontraste zeigt, in 3 verschiedene Abteilungen gebracht: 1. in solche, die zur Zeit nicht mehr leben, 2. solche, die zwar noch existieren, aber nicht mehr oder nur noch selten in Europa oder dort zu finden, wo sie früher heimisch, und 3. in solche, die noch heute in denselben Gegenden Europas angetroffen werden, in denen sie vor dem Diluvium zu finden. Hieran schliefsen sich Betrachtungen über die Lebensweise der zu dieser Zeit lebenden Menschen, über die in den Höhlen mit aufgefundenen Waffen, deren sie zur Verteidigung wie auch zur Schaffung ihres Unterhalts bedurften. Die 3. Lieferung schliefst mit dem Beginn von Kap. VII: „Der Diluvialmensch und die Eiszeit“. — Ihr sind 2 Farbendrucktafeln: 1. „Europa zu Anfang der nacheiszeitlichen Epoche“ und 2. „Europa im höchsten Vergletscherungsstadium der Eiszeit“, beigefügt. Die Anthropologie hat unter den Naturwissenschaften in den letzten Jahrzehnten die gröfsten Fortschritte zu verzeichnen und in der gebildeten Welt sich viele und eifrige Freunde erworben, denen das vorliegende Werk sicher wilkommen sein wird und angelegentlich empfohlen werden kann. Dasselbe ist auch für weitere Kreise berechnet,

dieserhalb auch die Schreibweise eine populäre, allgemein verständliche und mit Farbendrucktafeln, Holzschnitten und Karten reich illustriert.

Jena. *Dr. Bertram.*

In Ergänzung der rühmlichst bekannten, in vielen Schulen eingeführten Prof. Dr. M. Zaengler'schen Lehrbücher der Chemie, Mineralogie und Botanik ist nun auch unter Mitwirkung des Herrn Dr. P. Brunbauer, kgl. Lehrer an der Münchener Realschule, ein **Grundrifs der Zoologie** für den Unterricht an den mittleren und höheren Schulen ausgegeben. — München. Verlag von Gustav Taubald. — Nachdem der Herr Verfasser in der kurzen Einleitung gesagt, was unter Zoologie zu verstehen, geht er über A. zur Naturgeschichte des Menschen, als den vollkommensten Repräsentanten der Tierwelt. Es werden, abgesehen von der hohen geistigen Entwickelung, die tiefgreifenden körperlichen Verschiedenheiten in betreff der Organe, des Baues der Gliedmafsen etc. hervorgehoben. Unter I. finden die Elementarorgane, die aus Zellen sich bildenden Gewebe — Knochen, Knorpel, Muskel, Nerven und Bindegewebe —, durch welche die verschiedenen Lebensverrichtungen bedingt sind, ihre Besprechung. II. handelt von den Organen der Bewegung und Empfindung — passive, aktive, anregende und der Sinne —, III. von den Organen des Lebens — der Verdauung, des Blutlaufes und der Atmung. Unter IV. werden die 5 je nach Bildung des Kopfes, Beschaffenheit der Haare, Hautfarbe verschiedenen Menschenrassen beschrieben und ihre ursprünglichen Wohnsitze angegeben. Auch der Unterscheidung nach der Schädelform und der Stellung der Zähne und Kieferknochen wird gedacht. Hieran schliefst sich S. 53 B. die Naturgeschichte der Tiere. Zunächt werden die Begriffe Art (Species), Gattung, Familie, Ordnung, Klasse, Kreise oder Typen erörtert und dann die 7 festgesetzten Kreise: 1. Wirbel-, 2. Glieder-, 3. Weichtiere, 4. Würmer, 5. Stachelhäuter, 6. Pflanzentiere — alles Tiere, deren Körper aus zahlreichen zu Geweben vereinigten Zellen besteht — und 7. Urtiere — mikroskopische, aus einer Zelle bestehend — besprochen. S. 54 folgt dann eine scharfe Charakteristik des I. Kreises, der Wirbeltiere, und Aufzählung der zu diesen zählenden 5 Klassen, weiter eine solche der betreffenden Klasse mit ihren Ordnungen resp. Unterordnungen und Familien, aus denen die wichtigeren Repräsentanten namentlich aufgeführt und beschrieben werden. Eine gleiche Bearbeitung erfahren die übrigen 6 Kreise, überall wird über Organisation, Fortpflanzung, Entwickelung, Metamorphose, Lebensweise etc. eingehend berichtet. Am Schlusse bespricht der Herr Verfasser die geographische Verbreitung der Tiere auf der Erde unter näherer Beschreibung der (nach Wallace) abgegrenzten acht Regionen und Angabe der derselben eigentümlichen Tierfamilien. Zahlreiche scharfe Holzschnitte unterstützen den knapp gefafsten, aber klaren Text, die buchhändlerische Ausstattung ist eine gute und somit der Wunsch gerechtfertigt, dafs das vorliegende Werk eine gleich freundliche Aufnahme finden möge, wie des Herrn Verfassers Lehrbücher der Chemie, Mineralogie und Botanik.

Jena. *Dr. Bertram.*

Gleichzeitig mit vorliegendem Werke ist auch als Lehrbuch für Mittelschulen ein auf die Fassungskraft dieser Schüler berechneter Auszug aus demselben unter dem Titel „**Grundzüge der Chemie und Naturgeschichte**“, II. Teil, Zoologie erschienen. Die Behandlung ist die gleiche, der Text nur hier und da im Nebensächlichen gekürzt.

Dr. Bertram.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

1888. Oktober. [1]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XV. Jahrgang, Bd. 226, Hft. 19. (3. Reihe, Bd. 26, Hft. 19.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin.

Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

Inhalt:

A. Originalmitteilungen.

Seite

W. Peters, Kritische Studien über die Prüfung der vegetabilischen fetten Öle auf ihre Verfälschungen 857

F. A. Flückiger, Illicium verum, der Sternanisbaum 893

B. Monatsbericht.

Seite

Chininum tannicum insipidum Rozsnyay 898

A. Kremel, Zur Prüfung der Manna 898

C. Pomeranz, Üb. Methysticin 898

A. Kremel, Zur Prüfung des Semen Strychni auf Alkaloidgehalt 899

Köhler, Unguentum Boroglycerinatum 899

Boroglycerin in Tafeln 899

Glyceritum Boroglycerini 900

H. Hager, Zum Nachweifs von Bleigehalt im Wasser 900

Salzer, Zum Nachweis von Weinsäure in Citronensäure . 900

Balland, Die Samen von Cephalaria syriaca 900

Bourgeois, Künstlich. Hydrocerussit 901

Bouchard, Die Ausscheidung von Krankheits- und Impfstoffen durch den Harn . . . 901

Bruylants, Rhodanwasserstoffsäure 901

Straufs u. Würtz, Die bakteriologische Untersuchung der Luft 902

van Romunde, Über die holländischen Chinapflanzungen 902

Albert M. Todd, Über den Anbau und die Destillation von Hba. Menth. pip. 902

Abbot u. Trimble, Über das Vorkommen von festen Kohlenwasserstoffen in Pflanzen . . . 903

Prof. Pariso, Kokosnufs als Bandwurmmittel 903

C. Bücherschau.

Seite

Praktische Herstellung von Lösungen. Von Dr. Theodor Koller 903

Ursache und Beseitigung des Bleiangriffs durch Leitungswasser. Von Dr. Carl Heyer, vereid. chem. techn. Sachverständiger u. Handelschemiker 904

Chemisch-technisches Repertorium. Herausgegeben von Dr. Emil Jacobson 904

Fünfundsechzigster Jahresbericht der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur. Breslau. Aderholz' Buchhandlung, 1888 904

Ausgegeben den 15. Oktober.

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 *M.*

Alle Beiträge für das „Archiv“ sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstraſse No. 3/4, einzusenden.

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3400 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv“ entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Filtrirpapier [*]

vorzügl. Qualität offerirt billigst und stehen Muster zu Diensten

Georg Wenderoth, Cassel.

Export. **Charpiebaumwolle.** **Gegründet 1851.**

garantirt chemisch, offerirt lose in Ballen von 25 und 50 kg à Mark 170 per 100 kg [*]

Dampfwattenfabrik Lachen, Rheinpfalz.

Bach & Riedel,

BERLIN S., Alexandrinenstr. 57.

Emailleschmelzerei u. Schriftmalerei.

FABRIK und LAGER

pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthschaften u. Gefässe.

Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien.

Ergänzung einzelner Standgefässe nach Muster. [27]

Medicinglas in sauberer Arbeit.

Reelle Bedienung. — Solide Preise.

ARCHIV DER PHARMACIE.

26. Band, 19. Heft.

A. Originalmitteilungen.

Mitteilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und pharmaceutischen Institut der Universität Erlangen.

10. Kritische Studien über die Prüfung der vegetabilischen fetten Öle auf ihre Verfälschungen.

Von W. Peters.

Seit einer Reihe von Jahren ist das Bestreben der Chemiker darauf gerichtet gewesen, eine leicht ausführbare und sichere Methode zur Prüfung der fetten Öle auf ihre Reinheit ausfindig zu machen. Die fast gleiche qualitative Zusammensetzung derselben erschwert aber ihre Untersuchung und Unterscheidung in hohem Grade und läfst der Verfälschung weiten Spielraum zu. Vergleicht man die Litteratur auf diesem Gebiete, so findet man, dafs die verschiedensten Vorschläge teils zum qualitativen, teils auch zum quantitativen Nachweis der Verfälschungen gemacht worden sind. Es ist sowohl das chemische als auch das physikalische Verhalten der einzelnen Öle hierbei in Betracht gezogen worden, und sind hierauf bezügliche Prüfungsmethoden mit mehr oder weniger Erfolg in Anwendung gekommen.

Was die chemischen Methoden anbetrifft, so beschränkten sich dieselben anfangs nur darauf, eine qualitative Verfälschung der fetten Öle nachzuweisen, indem man die Veränderungen berücksichtigte, welche dieselben durch Einwirkung von Säuren und sonstigen chemischen Reagentien erleiden, wobei häufig intensive Farbenreaktionen eintreten. Letztere sind jedoch nicht immer mafsgebend für die Reinheit, da die Bereitungsweise, die Reinigung, die Reife und das Alter der verwendeten Samen oder Früchte diese Reaktionen häufig beeinträchtigen, so dafs auch reine Öle nicht immer die ihnen zugeschriebenen Eigenschaften

besitzen; für einige Öle sind jedoch so charakteristische Färbungen vorhanden, dafs dieselben auch in Gemischen erkannt werden können.

Von den physikalischen Eigenschaften der Öle zog man die Erstarrungspunkte, die Schmelzpunkte der wasserunlöslichen Fettsäuren, die Leitungsfähigkeit für Elektrizität, die Bestimmung des spezifischen Gewichtes etc. in Betracht. In letzter Zeit sind nun auch Vorschläge zur quantitativen Untersuchung der Öle resp. Ölgemische gemacht worden, von denen die nach der Köttsdorfen'schen Methode ermittelten Verseifungszahlen und die nach dem Hübl'schen Verfahren festgestellten Jodzahlen der Öle zu nennen sind.

Von den am meisten der Verfälschung ausgesetzten Ölen sind das Oliven- und Mandelöl zu nennen, und lag es in der Aufgabe dieser Arbeit, die in den letzten Jahren bedeutend herangewachsene wichtigste Litteratur zusammenzustellen und die hauptsächlichsten Prüfungsverfahren auf ihren Wert zu untersuchen.

Die Litteratur ist nun in der Weise geordnet, dafs zuerst die auf dem physikalischen Verhalten der Öle und dann die auf chemischen Reaktionen beruhenden Methoden aufgeführt werden.

Mifs Crapf[1]) hat die Bildung von Kohäsionsfiguren, welche entstehen, wenn einige Tropfen Öl auf Wasser gegossen werden, zur Prüfung vorgeschlagen.

A. Wynter Blyth[2]) beschreibt die Formen, welche verschiedene Öle, auf Wasser gebracht, annehmen.

Tomlinson und Hallwachs[3]) bedienen sich desselben Verfahrens.

Der Akademie der Wissenschaften zu Paris[4]) wurde folgende Prüfungsweise vorgelegt: Ein Tropfen des Öles wird auf Wasser gebracht, hierbei nimmt reines Olivenöl unregelmässige Formen an; bei Mohnöl erscheinen zuerst runde, dann blumengewindartige Halbkreise, bei Rüböl treten dieselben Erscheinungen auf; bei Nufsöl bilden einzelne Tropfen wiederum kleinere; Sesamöl zerfällt in viele kleine Tropfen; bei Verfälschungen treten mehr oder weniger diese Formen auf.

Nach Ch. Marie[5]) läfst sich Mohnöl im Olivenöl daran erkennen, dafs man einige Luftblasen einführt. Ist das Olivenöl rein, so ver-

---

1) Journ. of Pharm. V, p. 46.

2) Chem. News 44, p. 299.

3) Zeitschr. f. analyt. Chemie 4, p. 252.

4) Pharm. Zeit. 1881, p. 353.

5) Rundschau f. d. Inter. d. Pharm., Chemie etc. 1883 No. 7, p. 135.

schwinden dieselben, während sie bei Gegenwart von Mohnöl auf der Oberfläche in Form von Kränzen schwimmen. Wird das Öl nun zum Kochen erhitzt, so bedeckt es sich bei Anwesenheit von Mohnöl mit einer Menge Schaum, der bei reinem Olivenöl nicht auftritt.

Merz[1]) benutzt zur Erkennung der Verfälschung eines Olivenöles die Schlierenbildung, welche eintritt, wenn man das zu prüfende Öl mit echtem Öle in einem Reagenzglase bei gleicher Temperatur zusammenbringt und mit einem Glasstabe umrührt.

Donny[2]) schlägt vor, das zu prüfende Öl mit Alkanna zu färben und dann einen Tropfen desselben zu reinem Öl zufliefsen zu lassen.

Merz[3]) empfiehlt, zur Prüfung der Echtheit des Olivenöles einen Tropfen desselben auf einer Glasplatte auszubreiten und 12 Stunden lang im Luftbade auf 100° C. zu erhitzen; reines Öl verändert den Flüssigkeitsgrad nur wenig. Leinöl wird kautschukartig. Zusätze von trocknenden Ölen lassen sich dadurch erkennen, dafs das fragliche Öl bei dieser Behandlung dickflüssig wird.

Carpi[4]) hat gefunden, dafs Baumwollsamenöl, welches drei Stunden lang auf — 20° C. abgekühlt wurde, nie so hart ist als gleich behandeltes Olivenöl. Zur Bestimmung der Festigkeit diente ein cylindrisches, unten in eine Kegelspitze von 90° endigendes Eisenstäbchen von 1 ccm Länge bei 2 mm Durchmesser, auf welches ein in Grammen zu bemessender Druck so lange wirkte, bis dasselbe seiner ganzen Länge nach in das erstarrte Öl eingedrungen war. Dieser Druck betrug bei bestem Olivenöl 1700 g, bei anderen Sorten weniger, aber immer über 1000 g, bei Cottonöl nur 25 g, wie folgende Tabelle zeigt:

Zusammensetzung:	Härtegrad in Grammen:	Farbe nach dreistünd. Erstarrtsein:
Reines Olivenöl . . .	1270—1700	rein weifs.
5 Proz. Cottonöl . .	950—1200	hellweifslich.
10 „ „ . .	850—920	weifslich.
20 „ „ . .	750—800	weifslich-grün.
25 „ „ . .	60—71	hellweifslich-grün.
50 „ „ . .	51—60	gelblich-grün.
75 „ „ . .	33—36	bernsteingelblich.
Reines „ . .	25	bernsteingelb.

1) Deutsche Industrie-Zeit. 1875, p. 466.
2) Dingler's Polytechn. Journ. 174, p. 78.
3) Chem. Centralbl. 1876, p. 7.
4) Archiv d. Pharm. 1883, p. 964.

Maumené[1]) begründet eine Prüfung der Öle auf die Temperaturerhöhungen, die beim Vermischen derselben mit reiner Schwefelsäure eintreten. Wenn man 50 g Olivenöl und 18,05 g (10 ccm) konzentrierter Schwefelsäure mit einem Thermometer vermischt, beobachtet man in zwei Minuten eine Temperaturerhöhung von 42° C.

Es geben bei gleicher Behandlung:

	eine Temperaturerhöhung von
50 g Ricinusöl	47°
„ Bittermandelöl	52°
„ Süſsmandelöl	52,5°
„ Rapsöl	57°
„ Rüböl	58°
„ Buchöl	65°
„ Erdnuſsöl	67°
„ Sesamöl	68°
„ Hanföl	98°
„ Nuſsöl	101°
„ Leberthran	102°
„ Leinöl	103°

Verfasser[2]) bemerkt hierzu, daſs ungleiche Wärmemengen frei werden, je nachdem man das Öl mit Schwefelsäure gemengt hat, welche kurze Zeit zuvor auf ihren Siedepunkt erhitzt und wieder abgekühlt war, oder ob man dies mit einer Säure thut, welche längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte. Vorhergehendes Erwärmen des Fettes beeinträchtigt auch das Resultat des Versuches.

Fehling,[3]) Casselmann und Allen haben ähnliche Resultate erhalten.

Auf die Unterschiede der Absorptionsstreifen hat zuerst Nickels[4]) aufmerksam gemacht. Mylius[5]) bemerkt hierzu, daſs das Spektrum des durch Olivenöl gegangenen Sonnenlichtes ein intensives Band im Rot, ein sehr schwaches im Orange und ein kräftigeres im Grün zeigt, während Violett fast ganz ausgelöscht ist. Diese Absorptionsbänder sind

---

[1]) Korrespondenzbl. d. Vereins deutscher Chemiker 1880, p. 70.

[2]) Journ. de Pharm. et de Chim. T. 23.

[3]) Benedict, Analyse der Fette und Wachsarten, p. 189.

[4]) Zeitschr. f. analyt. Chemie XX, p. 470.

[5]) Pharm. Centralh. 22, p. 284.

nicht dem Olivenöl als solchem, sondern dem in demselben gelösten Chlorophyll eigentümlich, sie finden sich daher in hellem Öl nur schwach, bei gebleichtem gar nicht vor.

Gilmour[1]) liefs das Licht durch eine Flüssigkeitssäule von 1 bis 5 Zoll Länge gehen; bei 18 verschiedenen Olivenölsorten fand er wenig Differenzen; die äufsersten roten Strahlen waren auch absorbiert.

Sesamöl hatte nur einen schwachen Streifen in B; auch hier fand sich Rot wie bei dem Olivenöl verdunkelt, desgleichen der gröfste Teil vom Blau und Violett.

Rapsöl hatte zwei Bänder, eins bei B und eins bei F.

Ricinus-, Mandelöl und Leberthran gaben keine dunklen Streifen; Mischungen dieser Öle mit ersterwähnten lassen sich leicht erkennen.

Daumer[2]) teilt die fetten Öle nach ihrem spektroskopischen Verhalten in 4 Klassen:

I. Öle, welche das Spektrum des Chlorophylls zeigen: Oliven-, Hanf-, Nufsöl.

II. Öle, welche kein Absorptionsspektrum aufweisen: Ricinus-, Süfsmandel-, Bittermandelöl.

III. Öle, welche sämtliche chemisch wirksamen Strahlen des Spektrums absorbieren (sichtbar sind Rot, Orange, Gelb und ungefähr die Hälfte vom Grün): Lein-, Rübsen-, Senföl.

IV. Öle, welche nur Teile der chemischen Strahlen absorbieren: Sesam-, Mohn- und Baumwollsamenöl.

L. Palmieri[3]) bestimmte mittels eines Diagometers die Leitungsfähigkeit der Öle für Elektrizität.

Von spez. Gewichten finden sich folgende Angaben in der Litteratur. Allen[4]) fand bei 15° C. folgende Werte:

Mandelöl	0,917—0,920	Erdnufsöl	0,916—0,920
Olivenöl.	0,914—0,917	Rüböl	0,914—0,917
Cottonöl.	0,922—0,930	Sesamöl	0,923—0,926
Hanföl	0,925—0,931	Leinöl.	0,930—0,935
Mohnöl	0,924—0,937	Nufsöl.	0,925—0,926
Ricinusöl	0,96	Sonnenblumenöl	0,924—0,926.

[1]) Pharm. Journ. and Transact. Vol. VI, 3, No. 311, p. 981.
[2]) Analyst 1885, p. 148.
[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1882, p. 93.
[4]) Dingler's Polytechn. Journal 174, p. 78.

Bericht des Pariser Laboratoriums[1]) bei 15° C.:

Mandelöl	0,917	Erdnufsöl	0,917
Colzaöl	0,9154	Buchöl	0,922
Cottonöl, weifs	0,9254	Leinöl	0,9325
„ braun	0,930	Rapsöl	0,9152—0,9164
Nufsöl	0,926	Mohnöl	0,925
Olivenöl, fein	0,9163	Sesamöl	0,9226.
„ ordinär	0,916		

Grofsmann[2]) fand folgende Zahlen bei 15° C.:

Cottonöl	0,922	Hanföl	0,927
Knochenöl	0,914	Leinöl	0,929—0,934
Mohnöl	0,924	Olivenöl	0,914
Palmöl	0,905	Rüböl	0,914—0,916
Sonnenblumenöl	0,926		

E. Dieterich bei 25° C.:

Olivenöl	0,912—0,914	Cottonöl	0,917—0,921
„ grünes	0,909—0,915	Erdnufsöl	0,917—0,918
Sonnenblumenöl	0,920	Rapsöl	0,910
Sesamöl	0,919	Ricinusöl	0,964

Ashbott[3]) schlägt vor, da ranzige Öle ein anderes spez. Gewicht haben als frische, zur Untersuchung die flüssigen Fettsäuren bei 100° C. zu verwenden.

Spez. Gewichte bei 100° C. bezogen auf Wasser von 100° C.:

Olivenöl	0,8444	Erdnufsöl	0,8475
Olivenöl	0,8429	Rapsöl	0,8439
Colzaöl	0,8464	Cottonöl	0,8494
Leinöl	0,8599		

Levallois[4]) stellte fest, dafs das spez. Gewicht reinen Olivenöles nur innerhalb der Zahlen 0,9167 und 0,9177 bei 15° C. schwankt; jede weitere Abweichung bedeute einen fremden Zusatz.

F. Leone und A. Longi[5]) untersuchten die spez. Gewichte sowohl der Öle als auch der freien Fettsäuren. Die Bestimmung wurde

---

1) Benedict, Analyse der Fette und Wachsarten, p. 181.
2) Polytechn. Notizblatt XXXX, p. 257.
3) Benedict, Analyse der Fette und Wachsarten p. 181.
4) Archiv d. Pharm. 1887 No. 13, p. 590.
5) Industrie-Blätter 1887 No. 27, p. 213.

bei 100° C. ausgeführt und zeigte sich, dafs das Olivenöl vom Sesam- und Cottonöl ein um 0,005 verschiedenes Gewicht hat. In den anderen physikalischen Eigenschaften weisen die beiden letzten Körper keine oder nur geringe Unterschiede auf, weichen aber vom Olivenöl in ihren Schmelz- und Erstarrungspunkten und im Brechungsindex bemerklich ab.

Im Berichte des Pariser städtischen Laboratoriums[1]) sind folgende Erstarrungspunkte der Öle angegeben:

Olivenöl	erstarrt	bei	+	2° C.
Rüböl	„	„	—	3,75° C.
Colzaöl	„	„	—	6,25° C.
Erdnufsöl	„	„	—	7° C.
Mandelöl	„	„	—	10° C.
Buchöl	„	„	—	17,5° C.
Mohnöl	„	„	—	18° C.
Leinöl	„	„	—	27,5° C.
Hanföl	„	„	—	27,5° C.

Die erstarrten Öle schmelzen nach Gläfsner:[2])

Olivenöl	+ 2,5° C.	Colzaöl . .	— 4° C.
Sesamöl	— 5° C.	Rapsöl. . .	— 6° C.
Sonnenblumenöl	— 16° C.	Leinöl . . .	— 16—20° C.
Ricinusöl	— 18° C.	Hanföl . . .	— 27° C.

Bensemann[3]) bestimmte in einem ausgezogenen Röhrchen die Schmelzpunkte der wasserunlöslichen Fettsäuren und stellte den Gehalt der letzteren in den fetten Ölen fest.

Verfasser hält es für zweckmäfsig, sich aus zweifellos echten reinen Fetten die wasserunlöslichen Fettsäuren als Standards darzustellen:

	Gehalt der Öle an wasser-unlöslichen Fettsäuren.	Anfangs- punkt des Schmelzens der Fetttsäuren.	End- punkt des Schmelzens der Fetttsäuren.
Sesamöl	95,86 Proz.	25—26°	29—30°
Cottonöl	95,75 „	39—40°	42—43°
Olivenöl	95,45 „	23—24°	26—27°
Rüböl.	95,14 „	18—19°	21—22°
Erdnufsöl	95,86 „	31—32°	34—35°

[1]) Benedict, Analyse der Fette etc., p. 182.

[2]) Chemiker-Zeit. 7, p. 356.

[3]) Repert. d. analyt. Chemie 1884, p. 165.

Bach[1]) stellte die Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fettsäuren in der Weise fest, dafs er einen Teil derselben unter Umrühren mit einem Thermometer in einem Probiergläschen, welches in ein mit Wasser gefülltes Becherglas gestellt ist, langsam erwärmt, und den Punkt beobachtet, wobei die ganze Masse vollkommen klar wird, und den, wo sich um das Quecksilbergefäfs Wolken zu bilden anfangen. Die Fettsäuren von

Cottonöl	schmelzen	bei	38°	erstarren	bei	35°
Sesamöl	„	„	35°	„	„	32,5°
Erdnufsöl	„	„	33°	„	„	31°
Sonnenblumenöl	„	„	23°	„	„	17°
Rüböl	„	„	20°	„	„	15°
Ricinusöl	„	„	13°	„	„	2°
Olivenöl	„	„	26,5—28,5°	„	„	22°

Verfasser fand, dafs ein Olivenöl, mit 20 Proz. Sesamöl versetzt, schon bei 24° schmilzt und bei 18° erstarrt. Ein Nizzaöl, mit 20 Proz. Cottonöl gemengt, schmilzt bei 31,5° und erstarrt bei 28,0°. Ein Gallipoliöl, mit 33$^1/_3$ Proz. Rüböl versetzt, schmilzt schon bei 23,5° und erstarrt bei 16,5°; mit 50 Proz. Rüböl versetzt findet schon bei 20° Schmelzen und erst bei 13,5° Erstarren statt.

Dieterich ermittelte für die Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fettsäuren reiner Ole und Mischungen von Olivenöl mit 25 Proz. dieser Öle folgende Werte:

	Reine Öle. Schmelz- punkt.	Reine Öle. Erstarrungs- punkt.	Ölgemische. Schmelz- punkt.	Ölgemische. Erstarrungs- punkt.
Olivenöl	26,5—28,5°	23,5—24,5°		
Erdnufsöl	33,5°	31°	29°	26°
Kronenöl, hell	31,5°	29°		
„ gelb	32°	29,5°		
Cottonöl	38,5°	36°	30°	27,3°
Sonnenblumenöl	23°	18°	25°	20,5°
Sesamöl	31,5°	28,5°	28°	25°
Leinöl	bei 13° noch flüssig		24,5°	19,5°
Rapsöl	bei 13° noch flüssig		23°	19°
Ricinusöl	bei 13° noch flüssig			

[1]) Pharm. Centralh. 1883, p. 159.

Hübl[1]) fand nachstehende Zahlen:

	Die Fettsäure schmilzt:	Die Fettsäure erstarrt:
Aprikosenkernöl . .	4,5°	0°
Ricinusöl	13°	2,5°
Leinöl.	16,5—17,5°	13—13,5°
Nufsöl	20°	16°
Mohnöl	19—22°	16—17°
Kürbiskernöl	28°	24,5°
Sesamöl	24,5—27°	21—23°
Erdnufsöl	27—28,5°	23—24,7°
Cottonöl	32—38°	27,5—34°
Olivenöl	24—26,5°	20—22°
Rüböl	18,5—21,5°	10,5—14°
Mandelöl	14°	5°

Pinchon[2]) bestimmt die Reinheit der fetten Öle mittels eines Thermo-Aräometers, welches, nach dem bekannten Prinzip dieser Instrumente, um so tiefer in eine Flüssigkeit eintaucht, je geringer die Dichte und je höher die Temperatur der letzteren ist.

Olivenöl.

Stab.	Therm.	Abweich.	Stab.	Therm.	Abweich.
15°	15°	0°	16°	16°	0°
13°	13°	0°	23,5°	23,5°	0°
16°	16°	0°	22°	22°	0°
?17,5°	16°	1,5°	28°	28°	0°
?19°	15°	4°	14°	14°	0°
?18°	13,5°	4,5°			

(Die mit ? versehenen Öle sind wahrscheinlich gefälscht.)

Gemische.

		Stab.	Therm.	Abw.
Olivenöl 75 Teile	Sesamöl 25 Teile	17,5°	19,5°	2°
„ „	Mohnöl „	16°	19,5°	3,5°
„ „	Erdnufsöl „	13°	16,15°	3,15°
„ „	Rübsamenöl „	20°	22°	2°

---

1) Dinglers' Polytechn. Journal 1884, 253, p. 288.

2) L'Union pharm. Vol. 17, p. 170.

O. Bach[1]) ermittelte die Löslichkeit der Fettsäuren in Alkohol-Essigsäure. In einer Flasche mischt man gleiche Teile Eisessig und Wasser zusammen. Ferner bringt man in eine kleine in $^1/_{10}$ ccm geteilte Röhre 1 ccm reine Ölsäure, 3 ccm Alkohol von 95 Proz. und 2 ccm Essigsäure. Hierbei darf sich nichts ausscheiden; setzte man aber noch $^1/_{10}$ ccm Essigsäure hinzu, so beginnt die Trübung, und wenn auf dem Gemenge von Alkohol und Essigsäure 1 ccm Oleïnsäure schwimmt, ist die Flüssigkeit zur Anwendung fertig. Ist dies nicht der Fall, so variiert man die Verhältnisse, bis man dahin gelangt ist, dafs durch Zusatz von $^1/_{10}$ ccm Essigsäure vollständige Ausscheidung stattfindet. Ist dies erreicht, so mengt man Alkohol und Essigsäure in dem durch diesen vorläufigen Versuch festgestellten Verhältnisse, z. B. 300 ccm Alkohol und 225 ccm Essigsäure. Zur Alkohol-Essigsäure setzt man dann 1 bis 2 g Stearinsäure und benutzt zum Versuche die überstehende klare Lösung. Von dem zu prüfenden Öle füllt man zunächst 1 ccm der wasserunlöslichen Fettsäuren in die Röhre, fügt 15 ccm Alkohol-Essigsäure hinzu, schüttelt tüchtig um und läfst das Ganze bei 15^0 ruhig stehen. Ist das Olivenöl rein, so löst sich die Säure vollkommen klar auf und die Lösung behält diese Eigenschaft auch bei. Die Säuren des Baumwollsamenöles sind unlöslich; die durch gelindes Erwärmen erhaltene Lösung erstarrt bei 15^0 zu einer Gallerte. Ähnlich verhält sich Sesamöl und Erdnufsöl. Sonnenblumenöl löst sich, scheidet aber bei 15^0 einen körnigen Niederschlag aus. Rüböl ist vollkommen unlöslich und schwimmt als Ölschicht auf der Oberfläche. Ricinusöl verhält sich genau so wie Olivenöl. Olivenöl mit 25 Proz. Cottonöl scheidet, nach dieser Methode behandelt, einen körnigen Niederschlag ab, ebenso bei einem Zusatz von 25 Proz. Sesamöl. Geringere Beimischungen lassen sich aber nicht erkennen. Bei Anwesenheit von Rüböl ist die Grenze der Erkennbarkeit erst 50 Proz.

Die von Barnes[2]) publizierten Versuche über die Mischungsverhältnisse verschiedener Öle mit Eisessig hat H. Symous wiederholt. Die abweichenden Resultate, die er erhält, schreibt er dem Umstande zu, dafs Barnes eine bei 9^0 C. erstarrende Essigsäure, Symous aber eine bei 15,5^0 noch solid bleibende Säure benutzte.

---

[1]) Pharm. Centralh. 1883, p. 159.

[2]) Pharm. Journ. and Transact. Ser. 3, No. 273, p. 221, 301.

	Barnes:	Symous:
Mandelöl / Eisessig	7 Vol. / 1 „	4 Vol. / 1 „
Olivenöl / Eisessig	8 „ / 1 „	4 „ / 1 „
Leberthran / Eisessig	7 „ / 1 „	4 „ / 1 „
Leinöl / Eisessig	7 „ / 1 „	7 „ / 1 „

Valenta[1]) prüfte das Verhalten der fetten Öle zu Eisessig beim Erwärmen. Die Versuche sind in der Weise ausgeführt, dafs in einem Probierröhrchen gleiche Teile Öl und Eisessig innig mit einander gemengt und dann verschiedenen Temperaturen ausgesetzt wurden.

Die Lösung in gleichen Teilen Eisessig trübt sich bei:

Grün. Olivenöl	85° C.
Sesamöl	107° C.
Kürbiskernöl	108° C.
Mandelöl	110° C.
Cottonöl	110° C.
Rüböl	110° C.
Olivenöl	111° C.
Erdnufsöl	112° C.
Aprikosenöl	114° C.

Zur Bestimmung der Absorptionsfähigkeit der Öle für Sauerstoff gibt Levache[2]) folgende Vorschrift: Man fällt ein Bleisalz mit Zink, wäscht den Niederschlag rasch mit Wasser, Alkohol und zuletzt mit Äther aus und trocknet ihn zuletzt im Vakuum. Von dem so dargestellten Bleipulver breitet man etwa 1 g auf einem gröfseren Uhrglase aus, wägt und läfst dann 0,6—0,7 g Öl aus einer Pipette so austropfen, dafs jeder Tropfen für sich steht. Man läfst nun dasselbe bei mittlerer Temperatur in einem sehr hellen Raum stehen. Die Gewichtszunahme beginnt bei den trocknenden Ölen meist nach 18 Stunden und ist spätestens in drei Tagen beendet; bei nicht trocknenden Ölen beginnt sie meist erst nach vier bis fünf Tagen. In ähnlicher Weise verhalten sich

---

1) Dingler's Polytechn. Journ. 1884 Bd. 252, p. 296.
2) Benedict, Analyse der Fette etc., p. 191.

die freien Fettsäuren. Ihre Gewichtszunahme ist nahezu proportional der Gewichtszunahme der Öle, aus welchen sie abgeschieden wurden. Cottonöl macht eine sehr bemerkenswerte Ausnahme.

Gewichtszunahme des Öles der Fettsäuren nach

	zwei Tagen:	sieben Tagen:	acht Tagen:
Leinöl	14,3 Proz.	—	11 Proz.
Nufsöl	7,9 „	—	6 „
Mohnöl	6,8 „	—	3,7 „
Cottonöl	5,9 „	—	0,8 „
Buchöl	4,3 „	—	2,6 „
Colzaöl.	—	2,9 Proz.	2,6 „
Sesamöl	—	2,4 „	2 „
Erdnufsöl . . .	—	1,8 „	1,3 „
Rüböl	—	2,9 „	0,9 „
Olivenöl	—	1,7 „	0,72 „

Ein gewisser Zusammenhang[1]) zwischen den Sauerstoff- und Jodmengen, welche die trocknenden Öle aufnehmen, läfst sich leicht erkennen, wenn man die nach Hübl ermittelten Jodzahlen mit 0,063 multipliziert.

	Sauerstoffaufnahme direkt bestimmt:	Sauerstoffaufnahme a. d. Jodzahlen berechnet:
Leinöl	14,3 Proz.	9,9 Proz.
Nufsöl	7,9 „	9 „
Mohnöl.	6,8 „	8,6 „
Cottonöl	5,9 „	6,7 „

Nach Hübl erhält man mit den Jodzahlen besser stimmende Resultate, wenn man an Stelle des Bleies Kupfer nimmt.

v. Kerkhoff[2]) bestimmte das Sauerstoffabsorptionsvermögen der Öle aus dem Verhalten derselben zu Chamäleonlösung.

Fox[3]) experimentierte derartig, dafs er 1 g des Öles in einer geschlossenen Glasröhre von 100 ccm Inhalt mit 0,5 g präcipitiertem Bleioxyd mehrere Stunden auf 105° erhitzte. Ein Teil des in der Röhre eingeschlossenen Sauerstoffs der Luft wird hierbei von dem Öle absorbiert,

---

[1]) Benedict, Analyse der Fette etc., p. 191.
[2]) Benedict, Analyse der Fette etc., p. 192.
[3]) Pharm. Zeit. f. Rufsl. 1884, No. 20.

welche Menge an der Abnahme des Gasvolumens in der Röhre geschätzt werden kann, wenn diese unter Wasser geöffnet wird.

Ein Gramm	absorbiert Sauerstoff:
Leinöl, verschiedene Sorten	126—191 ccm
Cottonöl	24,6 ccm
Rüböle	20—17,6 ccm
Olivenöle	8,2—8,7 ccm.

Levallois[1]) beschreibt die Absorption von Brom durch die Fettsäuren des verseiften Olivenöls. Als Titrierflüssigkeit wird ein möglichst konzentriertes Bromwasser, welches gegen arsenige Säure eingestellt ist, benutzt. 1 g Olivenöl gebrauchte 0,512 bis 0,522 g, Cottonöl 0,645 g, Sesamöl 0,695 g, Erdnufsöl 0,53 g, Mohnöl 0,835 g, Colzaöl 0,64 g, Leindotteröl 0,817 g, Leinöl 1 g Brom. Ein Zweifel könnte bei Verfälschungen nur bei Erdnufsöl obwalten, und dieser läfst sich leicht heben, da die 2proz. Lösung seiner Seife in Alkohol bei 15° erstarrt, was bei Olivenöl nicht der Fall ist.

Behrens[2]) schüttelt gleiche Volumen Sesamöl mit einer erkalteten Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure zu gleichen Teilen, wodurch eine vorübergehend schöne grüne Färbung des Öles hervorgerufen wird, während das Erdnufsöl dadurch eine rote bis braunrote Färbung bekommt, was auch der Fall ist mit Mandelöl und den meisten anderen Ölen. Olivenöl färbt sich dadurch nur wenig. Die Gegenwart von $^1/_{10}$ bis $^1/_5$ Sesamöl in anderen Ölen ruft schon die grüne Färbung hervor. Flückiger[3]) fand diese Prüfung für vortrefflich, nur änderte er dieselbe so um, dafs man 5 Tropfen eines Säuregemisches von gleichen Teilen konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure in ein Probierglas bringt, 5 Tropfen des Sesamöles darauf schichtet und, wenn zwischen beiden Flüssigkeiten sich eine grüne Mittelzone zu erzeugen beginnt, noch 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff zufügt und gleich darauf umschüttelt. Die grüne Färbung tritt so besser hervor.

Sesamöl entdeckt Basoletto,[4]) indem er das fragliche Öl mit dem gleichen Gewicht Salzsäure von 23 bis 24 Proz., welche 2 Proz. Rohrzucker gelöst enthält, mischt. Nach zwei Minuten färbt sich die

---

1) Archiv d. Pharm. 1887 No. 13, p. 590.
2) Mitteil. d. Schweiz. Apotheker-Vereins 1852.
3) Zeitschr. f. analyt. Chemie 10, p. 235.
4) Bullet. del. soc. Adriatica Jahrg. 1 No. 5.

Mischung rötlich, allmählich dunkler kirschrot; andere Öle geben diese Reaktion nicht. Auf dieselbe ist schon im Jahre 1860 von Camoin aufmerksam gemacht worden.

Auch Vidau[1]) hat mit Invertzucker Versuche angestellt und findet diesen noch brauchbarer als Rohrzucker; er fand, dafs Ricinusöl mit der gezuckerten Salzsäure orangegelbe, Mohnöl gelbbraune, Arachisöl intensiv gelbe, Olivenöl gelborange Färbungen liefern.

Schädler[2]) verwendet eine Mischung von 1 ccm Öl, 1 ccm Salzsäure von 1,125 spez. Gewicht und 1 g Zucker. Reines Olivenöl liefert nach dem Schütteln mit diesem Gemisch nach 15 Minuten eine rosarote Färbung, sämtliche anderen Öle erst nach 45 bis 60 Minuten.

A. Klunge[3]) beschreibt die Reaktionen des Sesamöles und die Rückreaktionen desselben auf zuckerhaltige Materie. Verfasser empfiehlt dann noch die Behrens'sche Reaktion in ursprünglicher Form mit reinen Säuren. Empfindlicher hält er die von Basoletto angegebene Reaktion; bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, zeigt sich eine dem Gehalt an Sesamöl entsprechende Rotfärbung der Säure.

Zur Untersuchung der fetten Öle von Oliven, Erdnüssen, Sesamsamen, Brassica und Mohnsamen schlägt Cailletet[4]) folgendes Verfahren vor: Die hier erwähnte Reaktionsflüssigkeit, „Untersalpetersäure“ der Kürze wegen genannt, wird hergestellt, indem 15 g metallisches Quecksilber in 175 g Salpetersäure von 1,384 spez. Gewicht gelöst werden. Zunächst bringt man 5 ccm des Öles in ein mit einem Korkstopfen verschlossenes 8 bis 10 ccm fassendes Kölbchen, mifst dann 1 ccm Schwefelsäure und 1 ccm Salpetersäure ab, giefst sie unvermischt zu dem Öle, verschliefst die Flasche sofort, schüttelt eine Minute lang durch und taucht bis an den Hals in kaltes Wasser. Nun mifst man 10 ccm Benzin hinzu, schüttelt damit bis zur Lösung des nun schon veränderten Öles, fügt 5 ccm von der Untersalpetersäure hinzu, verschliefst, schüttelt dann wieder 30 Sekunden lang gut durch, taucht das Gefäfs zur Abkühlung 4 bis 5 Minuten in Wasser, um darauf nach 15 Minuten die Färbung zu beobachten, welche beide Schichten angenommen haben. Bei Olivenöl

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. T. 22, p. 60.
[2]) Repert. f. analyt. Chemie 1886, p. 579.
[3]) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. XX No. 29 u. 30.
[4]) Journ. de Pharm. d'Anvers XXVI, p. 167.

ist das Ungelöste schmutzig weifs und sinkt in der Benzinlösung nicht zu Boden, letztere ist bei den feinen Sorten olivengrün und wird innerhalb einer Viertelstunde strohfarbig; bei den schlechten Sorten teilt sich die Benzinlösung in eine obere grüne und klare und in eine dunkelgrüne trübe Schicht, zwischen denen weifse Flocken schwimmen. Bei Erdnufsöl ist das Ungelöste weifs und hell rosafarbig, in der Benzinlösung fast ganz suspendiert bleibend, letztere dagegen dunkelrot, ins Braune übergehend. Bei Sesamöl ist das Ungelöste orangerot und zu Boden sinkend, die Benzinlösung dagegen orange, ins Dunkelrote übergehend, und nach dem Absetzen des Ungelösten rosafarbig. Bei Colzaöl ist das Ungelöste gelb und zu Boden sinkend, die Benzinlösung dagegen rot, in Braun übergehend. Mohnöl: Das Ungelöste ist rot, sehr voluminös und zu Boden sinkend, die Benzinlösung dagegen rosarot und durchsichtig, sie entfärbt sich dann und geht in einigen Stunden in Braun über. Ist das Olivenöl mit Sesamöl verfälscht, so fällt bei der erwähnten Prüfung das Ungelöste nicht schmutzig weifs oder gelb aus, auch zeigt die Benzinlösung keine olivengrüne, sondern je nach der zugesetzten Menge eine gelbe, orange oder rote Färbung, und ist das Olivenöl mit anderen fetten Ölen gemischt, so ist davon das Ungelöste gelb und die Benzinlösung rot, orange oder braun. Die Öle aus Haselnüssen, Bucheln und Wallnüssen färben sich bei der obigen Behandlung rot oder braun und bringen einen reichen roten Absatz hervor, während Süfsmandelöl einen weifsen Absatz liefert, sich aber sonst nicht für die obige Prüfung eignet.

Mofsie[1]) veröffentlicht folgendes Verfahren: Man bringt 5 g Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. in eine etwa 100 ccm fassende Probierröhre, fügt 10 g des zu prüfenden Öles hinzu, rührt 2 Minuten lang durcheinander, stellt ruhig hin und beobachtet dann die Färbungen, welche sowohl das sich obenauf sammelnde Öl als auch die darunter abgeschiedene Säure angenommen hat. Die auftretenden Färbungen können nach dem Alter der Öle etwas variieren, aber dann kann man in zweifelhaften Fällen in der Weise verfahren, dafs man 10 g des Öles mit 5 g Salpetersäure 2 Minuten lang durchrührt und nun 1 g Quecksilber hineinschüttet; wenn sich dasselbe gelöst hat, rührt man das Gemisch etwa 3 bis 4 Minuten lang um. Die Färbungen beider Schichten Öl und Säure sind nun bei:

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. 4 Ser. XII, p. 13.

	Öl.	Säure.
Süfsmandelöl	unverändert	unverändert
Bittermandelöl	„	„
Haselnufsöl	„	„
Senföl.	„	„
Wallnufsöl	„	„
Sonnenblumenöl	schwach grün	„
Olivenöl I.	grünlich-weifs	„
„ II.	grüngelb	schmutzig gelb
„ III.	dunkelgrün	„
Erdnufsöl	hell aprikosenblau	farbig gelb
Mohnöl	mehr rot	„
Aprikosenöl	kirschrot	ungefärbt
Rapsöl	orangerot	„
Rüböl	orangerot (braun)	„
Braunes Cottonöl.	grünbraun	hell braunrot
Weifses „	kastanienbraun	ungefärbt
Hanföl	grünlich-braun	—

Die Färbungen der Öle nach der Quecksilberprobe sind nach:

	20 bis 30 Minuten.	1 Stunde.
Süfsmandelöl . . . . Bittermandelöl . . . . . . Haselnufsöl	weifs oder blafsgrünlich-weifs	unverändert
Sonnenblumenöl	citronengelb	—
Olivenöl I.	blafsgelblich	grünweifsgelb
„ II.	„	„
„ III.	dunkler gefärbt	schmutzig gelb
Erdnufsöl	hell aprikosenfarbig	hell aprikosenfarbig
Mohnöl	dunkel aprikosenfarbig	dunkel aprikosenfarbig
Ricinusöl	rosa	hellgelb
Sesamöl	orangegelb	orangegelb
Aprikosenöl	rot	rosa
Senföl.	orangegelb	rotgelb
Wallnufsöl	hell kirschrot	—
Buchöl	orange	—
Rapsöl	rotgelb	orangegelb
Rüböl	hellrötlich	hellgelb
Leinöl.	braunrot	braunrot
Braunes Cottonöl.	dunkelorange	hellorange
Weifses „	hell aprikosenfarbig	—
Hanföl	rötlich-braun	rötlich-gelb

Crace-Calvert[1]) und Casselmann[2]) untersuchten das Verhalten

[1]) Pharm. Zeitschr. f. Rufsl. 1867, No. 5.

[2]) Benedict, Analyse der Fette etc., p. 201.

der Öle gegen Natronlauge, Schwefelsäure, Salpeter-Phosphorsäure und Königswasser.

Chateau[1]) hat Tafeln über das Verhalten der Öle gegen Zweifach-schwefelkalium, Chlorzink, Schwefel-Phosphorsäure, Zinnchlorid und salpetersaures Quecksilberoxyd aufgestellt.

Langlies[2]) benutzt als Reagens eine Mischung aus 3 Teilen Salpetersäure von 1,38 spez. Gewicht und 1 Teil Wasser. Vermischt man 3 g des Öles mit 1 g der verdünnten Säure und erwärmt das Gemisch in heifsem Wasser, so färbt sich dasselbe hellgelb; war es dagegen mit Sesamöl verfälscht, so färbt es sich rot, und diese Färbung ist noch sehr charakteristisch, wenn nur 5 Proz. Sesamöl zugegen sind.

Conroy[3]) schlägt vor, 1 Teil Salpetersäure von 1,42 spez. Gewicht mit 19 Teilen des auf andere Öle zu prüfenden Olivenöles zu mischen und gelinde zu erwärmen. Olivenöl erstarrt beim Abkühlen nach einigen Stunden zu einer strohgelben, harten Masse, Cottonöl und andere Öle nehmen eine rötliche Farbe an, ohne zu erstarren.

C. Widemann[4]) zeigt an, dafs gereinigtes Cottonöl durch Schwefelsäure violett gefärbt wird und nach Zusatz von Kaliumdichromat eine rote Farbe annimmt. Seine durch Natronlauge bewirkte Lösung erhält nach längerer Zeit an der Oberfläche blauviolette Färbung.

Die italienische Steuerbehörde hat ihren Beamten nach H. Müller[5]) folgende Prüfungsweise angeordnet: 2 ccm reine Salzsäure werden mit 5 ccm Öl gemischt; man steckt sodann reinen Kupferdraht hinein und rührt um. Enthält das Öl Baumwollsamenöl, so wird der Draht im Verlaufe einer halben Stunde rot.

Nach de la Souchère[6]) nimmt Baumwollsamenöl mit gleichen Teilen Salpetersäure von 1,37 spez. Gewicht tüchtig geschüttelt eine mehr oder weniger kaffeebraune Färbung an.

Rapsöl kann, wie Ch. Marie[7]) angibt, an seinem Schwefelgehalt erkannt werden; wird das Öl beim Verseifen mit einem Silberspatel umgerührt, so färbt sich letzterer schwarz. Sesamöl läfst sich an der

---

[1]) Benedict, Analyse der Fette etc., p. 202.

[2]) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1870, p. 206.

[3]) Pharm. Journ. and Transact. (3), 1881, p. 933.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 14, p. 1585.

[5]) Pharm. Zeit. 1881, p. 286.

[6]) Chem.-Zeit. 5, p. 680.

[7]) Rundschau f. d. Inter. d. Pharm., Chemie etc. 1883, No. 7, p. 135.

roten Färbung nachweisen, die dasselbe einer damit geschüttelten Salzsäure erteilt. Zum Nachweis von Erdnufsöl wird das betreffende Öl verseift, die Seife mit Salzsäure zersetzt und die ausgeschiedene Fettsäureschicht in kochendem Alkohol gelöst; beim Erkalten scheidet sich die Arachinsäure in perlmutterglänzenden Blättchen ab. Beim Vermischen des Öles mit Schwefelsäure zeigen sich folgende Verschiedenheiten: 1 Tropfen Säure von 60° B zu 10 bis 15 Tropfen Öl in einem Reagenzglase gemischt läfst nachstehende Färbungen erkennen: Olivenöl: lichtgelb, gelblich-grün; Mohnöl: kanariengelb, später dunkelgelb; Erdnufsöl: gelb, schmutzig grau; Sesamöl: hellrot.

Verfasser macht auch auf eine Verfälschung des Olivenöles mit Honig aufmerksam.

O. Bach[1]) stellt bei der Untersuchung des Olivenöles zuerst die Elaidinprobe an, und an diese schliefst sich die Behandlung mit Salpetersäure. 5 ccm Öl werden im Probiercylinder mit gleichem Volum Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,3 eine Minute lang geschüttelt; nach dieser Zeit hat das Öl folgende Farbe angenommen: Olivenöl: blafsgrün; Cottonöl: gelbbraun; Sesamöl: weifs; Sonnenblumenöl: schmutzig weifs; Erdnufsöl, Rüböl und Ricinusöl: blafsrosa. Sofort nach der Beobachtung wird das Probierrohr in ein kochendes Wasserbad gestellt und darin 5 Minuten belassen. Die Einwirkung auf Cottonöl und Sesamöl ist so heftig, dafs das Öl herausgeschleudert wird. Nach 5 Minuten zeigen sich folgende Farben: Olivenöl und Rüböl: orangegelb; Ricinusöl: goldgelb; Sonnenblumenöl: rotgelb; Sesamöl und Erdnufsöl: braungelb; Cottonöl: rotbraun.

Mischungen mit geringeren Mengen Sesam- und Cottonöl zeigen sich dadurch, dafs nach 24 bezw. 36 Stunden auf der Oberfläche der fast erstarrten Masse ein braunes Öl abgeschieden wird, während die untere Schicht nunmehr die gelbe Farbe des Olivenöles annimmt. Die weiteren Prüfungen beziehen sich auf die oben schon angegebene Bestimmung der Schmelzpunkte der in Wasser unlöslichen Fettsäuren.

C. Hiepe[2]) warnt vor Verfälschung des Olivenöles mit dem Öle einer in Brasilien einheimischen Euphorbiacee, Jatopha Curcas; es ist ihm gelungen, noch 10 Proz. davon nachzuweisen. Behandelt man nämlich Olivenöl, welches mit diesem Öle gefälscht ist, mit Salpetersäure und metallischem Kupfer, so nimmt die Ölschicht nach einiger

---

[1]) Pharm. Centralh. 1883, p. 158.

[2]) Repert. f. analyt. Chemie 1885, p. 326.

Zeit eine intensiv rotbraune Färbung an. Diese Reaktion zeigt kein anderes von ihm untersuchtes Öl.

In der Riviera[1]) wird in der Weise auf Leinöl geprüft, dafs 2 ccm Salpetersäure mit 5 ccm Öl gemischt werden und die Mischung mit einem sauber geputzten Kupferdraht umgerührt wird. Ist derselbe nach einer Stunde rosa angelaufen, so war Leinöl zugegen.

Andoynaud[2]) prüft das Olivenöl auf Verfälschungen in folgender Weise: 2 ccm Öl werden mit 0,1 g Kaliumdichromat während einiger Augenblicke geschüttelt, dann fügt man ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure bis zum Gesamtvolum von 4 ccm zu, schüttelt um und überläfst zwei Minuten der Ruhe, setzt dann Äther bis zu 5 ccm hinzu und schüttelt nochmals. Es zeigen sich dann zwei Schichten. Reines Olivenöl gibt eine grüne Färbung, bei Gegenwart von 5 Proz. Sesam-, Erdnufs-, Cotton- oder Mohnöl treten gelbgrüne bis gelbe und selbst gelbrote Färbungen auf.

Dieterich[3]) prüfte dieses Verfahren und hält es für unbrauchbar, da bei Mischungen (zu 25 Proz.) verschiedener Öle die eintretenden Färbungen nicht deutlich sind.

Zechini[4]) schüttelt 4 ccm des Öles mit 10 ccm farbloser Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. und läfst erkalten; bei Anwesenheit von Cottonöl erscheint eine braune Färbung. Die Pharm. Germ. II läfst Oliven- und Mandelöl in der Weise prüfen, dafs 5 g Öl mit 15 Tropfen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,38 tüchtig durchschüttelt werden; es darf hierbei weder die Säure, noch die über derselben abgeschiedene Masse eine rote Farbe annehmen. Zur Elaidinprobe ist folgende Vorschrift gegeben: 15 Teile Öl werden mit 2 Teilen Wasser und 3 Teilen rauchender Salpetersäure kräftig durchschüttelt, und soll hierbei eine weifse Mischung entstehen, welche sich nach Verlauf von 1 bis 2 Stunden in eine feste und eine flüssige Schicht teilt.

Finkener[5]) hat das Verhalten der Öle bei der Elaidinprobe einer genauen Prüfung unterzogen.

---

1) Chemiker-Zeit. 1885, p. 123.
2) Rundschau f. d. Inter. d. Pharm., Chemie etc. 1885, p. 766.
3) Helfenberger Annalen 1886.
4) Pharm. Zeit. f. Rufsl., 21, p. 412.
5) Mitteil. der chem.-techn. Versuchsstation 1886, p. 113.

Schema zur Untersuchung

Fünf Volumen Öl werden mit einem Volum Kalilauge von 1,34 spez. Gewicht tüchtig geschüttelt.	Schneeweifs: Mandelöl, gutes Rüböl, gebleichtes Olivenöl.	Gelblich: Mohnöl, Olivenöl, Rüböl, Sesamöl.
In einem Reagenzglas werden vorsichtig gleiche Volumen Öl und rote rauchende Salpetersäure zusammengegossen. An der Berührungsfläche ist die Zone:	Schmal und hellgrün, Öl wird flockig und undurchsichtig: Mandelöl.	Dunkelgrün, nach oben rosa: Mohnöl.
	10 Tropfen Öl und 2 Tropfen	
In einem Reagenzglas wird das Öl mit konzentrierter reiner Schwefelsäure versetzt; die Berührungsfläche des Öles und der Säure ist gefärbt:	Schön grün mit braunen Streifen: Rüböl.	Gelb, beim Schütteln bräunlich olivengrün: Mohnöl, Madiaöl.
Bei der Elaidinprobe wird die Masse: 2 T. Salpetersäure (1,20), 4 T. Öl, ½ T. Kupferspäne, kalt und ruhig stehen lassen.	Fest, krümelig und weifs: Olivenöl, Mandelöl, gebleichtes Rüböl.	Fest, krümelig und gelblich: Rüböl.
Beim Kochen mit Bleioxyd und Wasser entsteht Pflaster, dessen Konsistenz ist:	Fest: Olivenöl.	Schmierig: Rüböl, Mandelöl, Sesamöl.
Löslichkeit eines Teiles Öl in Alkohol:	1 : 1: Ricinusöl.	1 : 25: Mohnöl.
Spez. Gewicht der Öle ist:	0,913: Mohnöl und Öl von Brassica.	0,914: Mandelöl und Öl von Brass. camp.
Temperaturen nach Celsius, bei denen die Öle aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen:		+ 2,5°: Olivenöl.

[1]) Archiv d. Pharm. 2, p. 149.

fetter Öle von G. Glaefsner.[1])

Grünlich: Leinöl, Hanföl, kupferhaltiges und künstlich gefärbtes Öl.	Rosa: Raffiniertes Rüböl.	Nach dem Aufkochen:		
		Braun und starr: Hanföl.	Gelbbraun und flüssig: Leinöl.	Rot: Thran.
Breit und schön hellblaugrün: Olivenöl.	Braunrot: Leberthran.	Grün, nach oben rot: Leinöl.	Braunrot, nach unten grünlich: Rüböl.	Ganze Öl färbt sich bald rot: Leinöl.
Schwefelsäure.	Gleiche Volumen Öl und Säure.			
Rote, bald in Schwarz übergehende Streifen: Thran.	Ohne Schwefelkohlenstoff:			Mit Schwefelkohlenstoff, und zwar dem zwanzigf. Vol.: Violett und rasch in braun übergehend: Thran.
	Beim Schütteln schön dunkelgrün: Rüböl.	Grün: Leinöl, Hanföl.	Rot: Thran.	
Fest und rot: Sesamöl.	Wachsartig und weifs: Ricinusöl.	In der Elaidinmasse zeigen sich Ölstreifen und Tropfen: Ölgemische mit trocknenden Ölen.	Unverändert: Leinöl, Mohnöl, Nufsöl.	Ätherische Öle, dem Olivenöle zugesetzt, schwimmen oben auf.
Schmierig, doch mit der Zeit fest: Trocknende Öle.				
1 : 30: Hanföl.	1 : 40: Leinöl.	1 : 60: Mandelöl.		
0,918: Olivenöl.	0,923: Sesamöl.	0,926: Sonnenblumenöl.	0,95—0,97: Ricinusöl.	0,930: Leinöl.
+ 6° bis + 8°: Schmalzöl.				

Fügt man zu 10 ccm reinen Olivenöles in einem verschliefsbaren Reagenzcylinder 1 ccm Salpetersäure von 1,4 spez. Gewicht und 0,4 g metallisches Kupfer, so beginnt die Einwirkung der Säure auf das Kupfer sofort unter merklicher Temperaturerhöhung und ist nach einer halben Stunde wesentlich beendet. Schüttelt man den Inhalt des Reagenzglases durcheinander, so werden die roten Dämpfe absorbiert und das auf 10 bis 20° abgekühlte Öl erstarrt innerhalb 30 Minuten zu einer vollständig festen Masse. Ersetzt man die Salpetersäure durch Schwefelsäure von 1,53 spez. Gewicht und das Kupfer durch eine konzentrierte Lösung von salpetrigsaurem Kali, so bilden sich auch rote Dämpfe. Beim Schütteln werden dieselben auch absorbiert, doch erstarrt das Öl auf 10 bis 12° C. abgekühlt auch nach 24 Stunden nicht. Behandelt man das Öl auf gleiche Weise mit Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht und salpetrigsaurem Kali, so bilden sich rote Dämpfe wie vorhin, das Öl wird aber erst nach 12 Stunden fest. Nimmt man Salpetersäure von 1,4 spez. Gewicht und salpetrigsaures Kali, so fängt das Öl erst nach 24 Stunden an fest zu werden. Verwendet man Salpetersäure von 1,4 spez. Gewicht ohne einen anderen Zusatz, so erstarrt das Öl nicht. Ein Gemisch aus gleichen Volumen rauchender Salpetersäure und Wasser bringt das Öl nach 4 Stunden zum Erstarren. Wendet man statt der Kupferspäne Quecksilber an, so dauert die Einwirkung der Säure auf letzteres länger und die Erstarrung des Öles geht nicht so schnell vor sich. Bei Anwendung von 0,8 Kupfer auf 1 ccm Salpetersäure wird die Erstarrung nicht geändert. Verdoppelt man die Menge der Salpetersäure und des Kupfers, so erstarrt das Öl später. Wird die Menge der Säure und des Kupfers halbiert, so wird das Produkt fester. Stellt man eine Probe einer durch gelindes Erwärmen erhaltenen Lösung von reinem Elaidin in der gleichen Menge reinen Olivenöles eine halbe Stunde in Wasser von 10° C. und darauf in Wasser von 15° C., so ist am folgenden Tage diese Probe fester als eine andere, die von Anfang an in Wasser von 15° C. gestanden hat. Die Resultate der verschiedenen Versuche sind in 10 Tabellen zusammengestellt, und geht daraus hervor, dafs:

1. reines Olivenöl unter allen Bedingungen am schnellsten erstarrt, Mohnöl und Leinöl nicht erstarren,

2. dafs Erdnufsöl sich dem Olivenöl hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit am nächsten verhält, und dafs

3. Gemische zweier Öle durchaus abweichende Resultate geben, und dafs hierbei die Elaidinprobe keinen festen Anhalt bietet.

Hager[1]) macht darauf aufmerksam, dafs zwischen den Ölen der bitteren und süfsen Mandeln bei der Elaidinprobe ein Unterschied obwaltet. Das Öl der süfsen Mandeln erstarrt bei dieser Probe nämlich sehr bald und fast vollständig, dagegen das Öl aus bitteren Mandeln erst nach etwa 12 Stunden und dann auch um so unvollkommener, je kleiner die bitteren Mandeln sind.

Das erzeugte Elaidin des Öles von süfsen und bitteren Mandeln ist weifslich oder gelblich, dasjenige von kleinen bitteren Mandeln dunkler gelb bis bräunlich und von 1 oder 2 flüssigen Schichten unterbrochen.

Pfirsichkernöl oder Aprikosenkernöl gibt mit Salpetersäure von 1,18 spez. Gewicht zu gleichen Volumen kräftig durchschüttelt sofort eine gelbliche, dann schnell intensiver werdende und nach einer halben Stunde eine gesättigte rotgelbe Farbe. Mandelöl, mag es von kleinen oder grofsen, süfsen oder bitteren Mandeln herrühren, gibt dabei ein weifses Gemisch und erscheint auch das nach vielen Stunden abgesonderte Öl weifs, selbst wenn man die Mischung einmal auf 60^0 erwärmt hat, worauf es höchstens ein wenig schmutzig oder blafs gelblich-weifs geworden sein könnte. Gemische aus Sesamöl und Mandelöl können hierbei, wenn ersteres nur in geringer Menge vorhanden ist, augenblicklich wohl ein zweifelhaftes Resultat geben, aber nach einer halben bis einer Stunde ist eine der Beimischung entsprechende hellere oder dunklere rotgelbe Färbung eingetreten. Zur weiteren Prüfung läfst Hager das Verhalten der konzentrierten Schwefelsäure entscheiden.

Hanausek[2]) findet die Prüfungsweise der Pharm. Germ. II als nicht zutreffend. Verfasser stellte an demselben Tage durch kaltes Auspressen Öle dar:

1. aus bitteren sizilianischen Mandeln, 1881 er,
2. aus süfsen sizilianischen Mandeln, 1882 er,
3. aus kleinen wilden bitteren Mandeln,
4. aus süfsen Bari-Mandeln.

Die spez. Gewichte der Öle von 1. und 2. waren 0,918, von 3. 0,9185, von 4. 0,9184.

---

[1]) Pharm. Centralh. XI, p. 217.

[2]) Zeitschr. d. Österr. Apotheker-Vereins 1883, p. 358 u. 530.

Bei der Prüfung mit rauchender Salpetersäure von 1,4 spez. Gewicht war die Farbe des Gemenges unmittelbar nach dem Schütteln bei 1. gelblich-weifs mit einem Stich rötlich, bei 2. weifslich mit gelber Nuance, bei 3. gelblich mit dunklerer rötlicherer Nuance als bei 1., bei 4. weifslich.

Ein Teil des Gemenges von gleichen Teilen rauchender Schwefelsäure, konzentrierter Schwefelsäure und Wasser mit 5 Teilen Öl wurde bei 1. zuerst gelblich, dann rötlich, bei 2. anfangs blafsgelb-rötlich, bei 3. zuerst gelblich-rötlich, dann rasch rot, bei 4. zuerst gelblich-rötlich, dann blafsrot.

Eine Mischung von rauchender Salpetersäure mit jeder der 4 Ölproben (1 : 5) gab in den Schichtungen keinen merklichen Unterschied. Die Prüfungsmethode der Pharm. gab Resultate, welche auf eine Verfälschung mit Aprikosenkernöl schliefsen liefsen.

Wimmel[1]) behauptet dagegen, dafs sowohl Öle aus bitteren als auch aus süfsen Mandeln nach der Behandlungsweise der Pharm. Germ. mit rauchender Salpetersäure und Wasser in Zeit von 2 bis 3 Stunden bei einer Temperatur von 12 bis 15° C. erstarren.

Bieber[2]) prüft Mandelöl in der Weise, dafs er dasselbe mit einer Mischung aus gleichen Gewichtsmengen konzentrierter reiner Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure zusammenbringt, und zwar auf 5 Teile Öl 1 Teil des erkalteten Gemisches. Reines Mandelöl gibt mit demselben ein gelblich-weifses Liniment, und ist es gleichgiltig, ob das Öl von süfsen oder bitteren Mandeln herstammt. Pfirsichkernöl wird sogleich pfirsichblütrot, dann dunkelorange. Sesamöl wird blafsgelbrot, dann schmutzig orange. Mohnöl und Nufsöl geben ein weifses Liniment. Mit Salpetersäure von 1,4 spez. Gewicht liefert Mandelöl ein blafsgelbliches, Pfirsichkernöl sofort ein rotes, Sesamöl ein schmutzig grüngelbes, später rötliches Gemisch. Das oben erwähnte Reagens läfst noch 5 Proz. Pfirsichkern- oder Sesamöl erkennen.

Zur Prüfung, ob ein Mandelöl aus süfsen oder bitteren Mandeln vorliegt, ändert Hager[3]) die Prüfung nach der Pharm. Germ. dahin um, dafs eine Mischung aus einem Volum rauchender Salpetersäure und Wasser mit 7 Volumen Mandelöl durch heftiges Schütteln vereinigt wird. Die emulsionsartige Mischung ist bei süfsen Mandeln weifs, bei

---

[1]) Pharm. Zeit. 1883 No. 40.

[2]) Apotheker-Zeit. J. 12 No. 41, p. 161.

[3]) Pharm. Centralh. 1883, p. 182.

Öl aus bitteren Mandeln blaſs- bis karmoisinrot. Beim Stehen bilden sich im Verlaufe von 12 bis 15 Stunden zwei Schichten, eine untere farblose, klare wässerige und eine trübe obere, achtmal gröſsere, welche beim Öl der süſsen Mandeln starr, weiſs und körnig ist, beim Öl bitterer Mandeln aber flüssig, mehr oder weniger trübe und gelblich-weiſs. Zur weiteren Prüfung verfährt man folgenderweise: In ein trockenes Reagenzglas gibt man 2 Volumen Öl und 2 Volumen Äther; es muſs klare Mischung erfolgen. Nun fügt man 1 Volum konzentrierte Schwefelsäure zu; an der Berührungsfläche darf sich letztere nur gelb färben. Man agitiert zunächst sanft, um Mischung zu bewirken, gieſst in ein weites Cylinderglas, agitiert mit einem Glasstabe, bringt die Maſse in den ersten Cylinder zurück und schüttelt kräftig um. Es erfolgt emulsive, gelblichbraune Mischung. Setzt man den Cylinder verkorkt bei Seite, so finden sich in 8 bis 12 Stunden zwei Schichten vor, eine untere hellgelbrote und eine obere helle oder dunklere. Die untere Schicht darf keine andere Farbe zeigen, die obere darf nicht zu dunkel sein.

Hübner[1]) betrachtet die Probe der Pharm. Germ. als nicht zu weit gehend, nur wäre es auf Grund der von ihm angestellten Versuche zutreffender gewesen, wenn das Ende der Reaktion nach 10 bis 12 Stunden festgesetzt wäre.

Kremel[2]) stellte nach seinen Versuchen mit 10 verschiedenen Sorten aus süſsen und bitteren Mandeln fest, daſs die Sorte des Öles, das Alter derselben, die Art der Anstellung des Versuchs, die Dauer der Einwirkung der Säure, die Temperatur und andere Nebenumstände allerdings einen weit gröſseren Einfluſs auf das Gelingen des Versuchs ausüben, als die Pharm. Germ. annimmt, daſs aber auch wieder die verschiedenen Öle aus bitteren oder süſsen Mandeln sich immer absolut gleich der Elaidinprobe gegenüber verhalten. Die Probe lasse Mandelöl sicher erkennen, doch müsse sie modifiziert werden: 15 g Öl, welche man mit einer Mischung aus 2 g destillierten Wassers und 3 g rauchender Salpetersäure zusammenbringt, müssen nach oftmaligem Schütteln ein weiſses, nicht rotgelbes oder braunes, Gemenge geben, welches sich bei 10° C. nach 10 bis 15 Stunden in eine feste weiſse Masse und eine farblose Flüssigkeit scheidet.

---

1) Pharm. Zeit. 1883 No. 42.

2) Pharm. Centralh. 1884 No. 6, p. 55.

Moschini hat gefunden, daſs durch Sonnenlicht gebleichtes Olivenöl nicht mehr die bekannten Reaktionen zeigt; es färbt sich mit Schwefelsäure nicht grünlich, sondern rotgelb, mit Salpetersäure oder kaustischer Soda wird es weiſslich.

Niklès[1]) erkennt Aprikosenkernöl im Mandelöl daran, daſs ersteres beim Schütteln mit trockenem Kalkhydrat eine salbenartig dick werdende Emulsion hervorbringt, Mandelöl sich aber nicht so verhält. Diese Methode hat Hager nicht für anwendbar gefunden, läſst es jedoch dahingestellt sein, ob ein etwas gröſserer oder geringerer Gehalt an Wasser in dem Kalkhydrat das von ihm erhaltene Resultat bedingte.

Walz[2]) wendet als Reagens bis zur Syrupdicke eingedampften Liquor stibii chlorati an. 2 bis 3 Tropfen hiervon mit 2 bis 3 ccm Öl zusammengebracht geben folgende Reaktionen: Olivenöl gibt eine weiſsliche, schnell hell, dann dunkelgrün werdende Emulsion ohne wesentliche Temperaturerhöhung. Baumwollsamenöl wird unter starker Wärmeentwickelung chokoladenbraun; eine Probe wurde in kurzer Zeit fest. Knochenöl wird unter Temperaturerhöhung blaſsrot, allmählich dunkler und dicker.

Bradford[3]) empfiehlt, zur Nachweisung von Cottonöl eine Probe des zu untersuchenden Öles mit Bleiessig zu mischen und einen Tag stehen zu lassen, wobei eine rötliche Färbung des Öles erscheint, wenn auch nur 5 Proz. Cottonöl zugegen sind.

Bechi[4]) erkennt geringe Mengen dieses Öles daran, daſs man 10 ccm des Öles mit 1 ccm einer Lösung von 1 g Silbernitrat in 200 ccm 96proz. Alkohols und 20 Teilen Äther sowie mit 8 bis 10 ccm einer Mischung von 85 Teilen Amylalkohol und 15 Teilen Rapsöl kräftig durchschüttelt und fünf bis zehn Minuten im Wasserbade von 100° C. erwärmt; Dunkelfärbung zeigt die Gegenwart von Cottonöl an. Hierzu bemerkt Geiſsler, daſs die Öle aus dem Samen der Cruciferen eine ähnliche Reaktion geben, und man beim Eintreten der dunklen Färbung wohl sagen könnte, das Öl ist verfälscht, aber nicht allein einen Schluſs auf Beimengung von Cottonöl ziehen dürfe.

---

1) Bullet. de la Soc. de Mulhouse XXXIII, p. 88.

2) Americ. Chemist 1873.

3) Chem.-techn. Centralanz. 1886 No. 11.

4) Archiv d. Pharm. 1887 Bd. 13, p. 590.

Dieterich[1]) bekam nach diesem Verfahren bei Mischungen von 20 Proz. Baumwollsamenöl zum Olivenöl nur undeutlich und langsam eintretende Reaktionen, die jedoch schärfer auftraten, wenn die Mischung eine halbe Stunde im kochend heifsen Wasserbade erwärmt und statt 1 ccm 3 ccm der Silberlösung genommen wurden; leichter läfst sich aber eine Beimischung von Cottonöl im Olivenöl erkennen an der Braunfärbung, die erscheint, wenn gleiche Volumen Öle mit Salpetersäure von 1,4 spez. Gewicht gemengt werden. Cruciferenöl läfst sich sicher nachweisen, indem man 20 g des betreffenden Öles mit Natronlauge zum Sieden erhitzt und mit einem Silberspatel umrührt. Die Anwesenheit jener Öle gibt sich durch eine Schwärzung desselben zu erkennen. Da Olivenöl häufig mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen wird, ist es ratsam, das zu untersuchende Öl mit heifsem Wasser zu waschen und letzteres auf einen Schwefelgehalt zu prüfen. Um Colzaöl nachzuweisen, werden nach De la Suchère[2]) 10 g Olivenöl mit einer alkoholischen Lösung von reinem Ätzkali verseift und mit einem Silberspatel umgerührt; schwärzt sich derselbe, so ist Colzaöl zugegen.

Rénard[3]) läfst bei Verfälschungen von Olivenöl mit Erdnufsöl die Arachinsäure ausscheiden und zur Wägung bringen.

Wie Cailletet[4]) berichtet, kommt unter der fälschlichen Bezeichnung „grünes Olivenöl aus Malaga" ein Öl in den Handel, welches mit Kupferacetat gefärbt ist. Letzteres läfst sich erkennen, wenn das Öl mit einer ätherischen Lösung von Pyrogallussäure geschüttelt wird; es scheidet sich dann ein Niederschlag von Kupferpyrogallat ab.

W. Rödiger[5]) fand, dafs Baumwollsamenöl einen unverseifbaren Rückstand enthält, der aus der getrockneten Seife mit Benzin ausgezogen werden kann.

Allen und Thomson[6]) stellten Versuche über die unverseifbaren Bestandteile einiger Öle an; sie extrahierten die getrockneten Seifen teils im Soxhlet'schen Apparat, teils schüttelten sie mit Äther aus. Für Olivenöl wurden 0,75 Proz., für Rapsöl 1 Proz., für Cottonöl 1,64 Proz., für Gemische von

---

[1]) Annalen 1886, p. 39.
[2]) Chemiker-Zeit. 1885, p. 123.
[3]) Journ. de Pharm. et de Chim. 15, p. 48.
[4]) Journ. de Pharm. et de Chim. 4. Ser. 25, p. 574.
[5]) Chemiker-Zeit. Jahrg. 5, p. 623.
[6]) Chem. News 43, p. 267.

Olivenöl mit	60 Proz.	Schieferöl	50,028 Proz.,
„ „	20 „	„	19,37 „
„ „	60 „	Harzöl	53,05 „
„ „	20 „	„	16,61 „

unverseifbarer Substanz erhalten.

Hauchecorne[1]) berichtet, im Wasserstoffsuperoxyd ein Mittel zur Prüfung der Öle gefunden zu haben. Auf 1 Volum Reagens wurden 4 Volumen Öl genommen.

Olivenöl	färbt sich zart apfelgrün,
Sesamöl	„ „ hellrot,
Erdnufsöl	„ „ milchig, graugelblich,
Buchöl	„ „ ockergelbrot.

Bei Mischungen von Olivenöl mit anderen Ölen erhielt Verfasser folgende Färbungen:

10 Proz.	Mohnöl	schmutzig grau,
30 „	„	echt grau,
50 „	„	echt graurosa,
10 „	Erdnufsöl	milchig grau,
30 „	„	leicht grau,
50 „	„	grau mit grüner Nuance,
10 „	Sesamöl	bernsteinfarbig,
30 „	„	lebhaft orange,
50 „	„	rot,
10 „	Buchöl	schmutzig grau,
30 „	„	rötlich-gelb,
50 „	„	hell ockergelbrot.

Später empfiehlt derselbe,[2]) Salpetersäure zu verwenden, und zwar auf 25 Teile Öl 1 Teil Reagens.

A. Sailler[3]) empfiehlt, Olivenöl mit Chromsäure und Salpetersäure zu mischen und kräftig durchzuschütteln. Nach 48 Stunden ist ein teilweises Festwerden erfolgt, nach einigen Tagen ist die Masse fest und das Öl blau.

Fauré[4]) zog das Ammoniak in Anwendung. Ein Teil desselben wurde mit 10 Teilen Öl im Probiercylinder stark geschüttelt und dann

---

1) Deutsche Industrie-Zeit. 1863 No. 24.

2) Deutsche Industrie-Zeit. 1864 p. 206.

3) Zeitschr. f. analyt. Chemie 4. Jahrg., p. 255.

4) Korrespondenzbl. d. Vereins analyt. Chemiker 1880, No. 9.

der Ruhe überlassen. Soubeiran und Blondeau haben aber gefunden, daſs zu wenig scharfe Reaktionen bei den einzelnen Ölen eintreten.

Medicus und Scherer[1]) bestimmten die flüchtigen Fettsäuren einiger Öle und gebrauchten für

2,5 g Rüböl	0,3 ccm	$^1/_{10}$-Normalnatronlauge zur Sättigung.
2,5 „ Rapsöl	0,4 „	
2,5 „ Sesamöl	0,35 „	
2,5 „ Olivenöl. . . .	0,3 „	
2,5 „ Palmöl	0,5 „	

F. Leone und A. Longi[2]) unterzogen das Oliven-, Sesam- und Baumwollsamenöl einer eingehenden Untersuchung und fanden, daſs alle drei bei der Verseifung und dem nachträglichen Ansäuern mit Mineralsäure dieselbe Quantität freie Säure ergeben; ebenso benötigen sie zur Verseifung derselben Menge Alkali.

Valenta[3]) untersuchte nach der Köttsdorfen'schen Angabe die nachstehenden fetten Öle auf ihre Verseifungszahlen. Zur Ausführung dieses Verfahrens bedarf man einer titrierten Salzsäure und alkoholischer Kalilauge, beide $^1/_2$-normal; 1 bis 2 g des Öles werden im Kolben abgewogen, mit 25 ccm der Kalilauge übergossen, mit einem Trichter bedeckt und nun unter Umschütteln, bis alles gelöst ist, im Wasserbade 15 Minuten erhitzt; hierauf titriert man das überschüssige, bei der Verseifung nicht gebundene Alkali unter Zusatz von 1 ccm alkoholischer Phenolphtaleïnlösung 1 : 100 zurück. Die Differenz zwischen der angewandten und der durch Zurücktitrieren gefundenen Anzahl Milligramme Kaliumhydroxyd wird auf 1 g Fett umgerechnet.

	Gebraucht auf 1 g zur Verseifung Milligramm Ätzkali. Öl.	Ölsäuren.
Aprikosenkernöl	192,9	—
Erdnuſsöl	191,3	—
Cottonöl	195,0	203,9
Mandelöl	194,7—196,1	—
Olivenöl	191,7	203,0
Sesamöl	199,3	—
Olivenkernöl	188,5	—

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1880, p. 163.
[2]) Industrie-Blätter 1887 No. 27, p. 203.
[3]) Dingler's Polytechn. Journ. 249, p. 271; 232, p. 286.

Allen[1]) untersuchte die Öle ebenfalls nach der Köttsdorfenschen Methode und gibt den Prozentsatz der Normalkalilauge, welche zur Verseifung erforderlich ist, an; als Verseifungsäquivalent ist die Anzahl von Grammen eines Öles bezeichnet, welche durch 1 l Normalkali verseift werden würde.

	Prozent Ätzkali.	Verseifungs-äquivalent.
Olivenöl	19,1 —19,6	285—296
Mandelöl	19,47—19,61	
Erdnufsöl	19,13—19,66	
Sesamöl	19,00—19,24	
Cottonöl	19,1 —19,66	
Rüböl	17,02—17,64	313—330
Leinöl	18,74—19,52	—
Mohnöl	19,28—19,46	286—300
Hanföl	19,31	
Wallnufsöl	19,6	

Hübl'sche Jodadditionsmethode.[2])

Zur Durchführung des Versuches sind erforderlich:

1. Jod-Quecksilberchloridlösung. Es werden einerseits etwa 25 g Jod in 500 ccm, andererseits 30 g Quecksilberchlorid in der gleichen Menge fuselfreien Alkohols gelöst und beide Lösungen vereinigt. Wegen der im Anfang stattfindenden raschen Änderung des Titers kann die Flüssigkeit erst nach sechs- bis zwölfstündigem Stehen in Gebrauch genommen werden.
2. Natriumhyposulfitlösung. Man verwendet zweckmäfsig eine Lösung von etwa 24 g des Salzes in 1 l Wasser, und wird dieselbe gegen reines sublimiertes Jod eingestellt.
3. Chloroform, welches vor seiner Verwendung auf Reinheit geprüft werden mufs, wozu man etwa 10 ccm desselben mit 10 ccm der Jodlösung versetzt und nach zwei Stunden die Jodmenge sowohl in der Flüssigkeit als auch in der Vorratslösung bestimmt.
4. Jodkaliumlösung 1 : 10.
5. Frisch bereitete Stärkekleisterlösung.

[1]) Analyst 1886, p. 145.

[2]) Dingler's Polytechn. Journ. 253, p. 281.

Das Öl wird aus einem kleineren Glase in eine etwa 200 ccm fassende, mit Glasstopfen versehene Flasche gewogen. Man wählt von trocknenden Ölen 0,2 bis 0,3 g, von nicht trocknenden 0,3 bis 0,4 g. Das Fett wird sodann in etwa 10 ccm Chloroform gelöst, worauf man 20 ccm Jodlösung zufliefsen läfst. Sollte die Flüssigkeit nach dem Umschwenken nicht vollkommen klar sein, so wird noch etwas Chloroform zugesetzt. Tritt binnen kurzer Zeit eine Entfärbung der Flüssigkeit ein, so mufs noch mehr Jodlösung aus der Pipette zugefügt werden. Die Jodmenge mufs so grofs sein, dafs die Flüssigkeit nach $1^1/_2$ bis 2 Stunden noch stark braun erscheint. Nach dieser Zeit wird das Reaktiosprodukt mit 10 bis 15 ccm Jodkaliumlösung und 200 ccm Wasser unter Umschütteln verdünnt. Man mifst jetzt das überschüssige Jod mit der eingestellten Natriumhyposulfitlösung zurück, nach Zusatz von etwas Stärkelösung. Unmittelbar vor oder nach der Operation werden 10 oder 20 ccm der Jodlösung gegen die Natriumthiosulfatlösung eingestellt. Man rechnet die gefundene Jodmenge auf Prozente des Fettes um, und wird diese Zahl als Jodzahl bezeichnet.

	Grenzwerte für die Jodzahlen:	Mittlere Jodzahl:
Leinöl	156—160	158
Hanföl		143
Nufsöl	142—144	143
Mohnöl	135—137	136
Kürbiskernöl (roh)		121
Sesamöl	105—108	106
Cottonöl	105—108	106
Erdnufsöl	101—105	103
Rüböl	97—105	104
Aprikosenkernöl	99—102	100,5
Mandelöl	97,5—98,9	98,4
Ricinusöl	84—84,7	84,4
Olivenöl	81,6—84,5	82,8
Olivenkernöl	81,8.	

Hübl sagt über Anwendbarkeit seines Verfahrens: Die Jodadditionsmethode ermöglicht, die Natur eines Fettes zu erkennen. Handelt es sich nur um Erkennen eines Fettes, so wird durch die Jodzahl die entsprechende Gruppe angegeben, und es unterliegt meist keinen Schwierigkeiten, nähere Unterscheidungsmittel zu wählen. Jedoch ist zu er-

wähnen, dafs es immerhin möglich und auch wahrscheinlich ist, dafs es Fette gibt, deren Jodzahlen nicht innerhalb der angegebenen Grenzen liegen; in diesem Falle wird der Schmelzpunkt der freien Säuren einen Anhaltspunkt für die Beurteilung liefern. Liegt eine Mischung zweier Fette vor, von welcher ein Bestandteil unbekannt ist, oder ist die Natur beider fraglich, dann müssen selbstverständlich alle Mittel herangezogen werden, welche geeignet sind, Anhaltspunkte über die Qualität dieser Körper zu gewinnen. Den ersten Aufschlufs gibt auch hier die Jodzahl; weitere Folgerungen erlauben der Schmelzpunkt der Fettsäure, die Verseifungszahl, die Löslichkeitsverhältnisse, und endlich die chemischen Reaktionen. Das Alter des Fettes ist auf die Jodzahl ohne merklichen Einflufs. Ist jedoch ein Öl durch lange Einwirkung von Licht und Luft dickflüssig geworden und ranzig, dann erhält man auch viel zu niedrige Zahlen. Ein derartig verändertes Leinöl gab die Zahl 130, ein Baumöl 75.

Dieterich[1]) macht folgende Angaben über die nach dieser Methode untersuchten reinen Öle und mit Mischungen von Olivenöl mit Zusätzen dieser Öle:

	rein	25 Proz.	15 Proz.	10 Proz.	5 Proz.
Olivenöl	81,6—84,4				
Erdnufsöl	91	85,53	85,1	84,1	82,9
Cottonöl	108,5	89,5	87,1	86,1	83,4
Sonnenblumenöl . .	133,25	96,24	90,3	87,0	84,6
Leinöl	154	102,2	93,8	88,7	85,9
Rapsöl	99,8—100,5	87,2	85,3	82,7	82,2
Sesamöl	110	90,55	87,9	85,9	83,4

Moore[2]) fand folgende Zahlen:

Leinöl	155,2	Mohnöl . . .	134	Sesamöl . . .	102,7
Cottonöl . . .	108,7	Erdnufsöl . .	87,4	Rüböl	103,6
Mandelöl . . .	98,1	Olivenöl . . .	83		

Die Jodzahlen der freien Fettsäuren ermittelten Morawsky und Demsky:[3])

Leinöl	155,2—155,9	Rüböl	96,3—99,02
Hanföl	122,2—125,2	Erdnufsöl	95,5—96,9
Cottonöl	110,9—111,4	Ricinusöl	86,6—88,3
Sesamöl	108,9—111,4	Olivenöl	86,1

---

1) Annalen 1886.

2) Benedict, Analyse der Fette etc., p. 213.

3) Dingler's Polytechn. Journ. 1885, 258, p. 41.

Herz[1]) stellte folgende Werte fest:

Für Olivenöl	80,2—84	Für Kronentafelöl I, weifs	98,9
„ Mandelöl	97,5	„ „ II, gelb	97,5
„ Nut sweet oil No. 0	86,3	„ Sesamöl	105,9
„ „ „ „ No. 2	91,3	„ Mohnöl	138

Schweifsinger[2]) berichtet über die Veränderlichkeit der zur Jodadditionsmethode benutzten Jodlösung und über die Wirkung verschiedener Konzentration derselben bei Bestimmung der Jodzahl; es wurden z. B. für ein und dasselbe Leinöl Zahlen gefunden, die zwischen 142,9 und 172,8 schwankten. Verfasser kommt zu folgenden Schlufsfolgerungen:

1. Die Hübl'sche Jodlösung ist von zu grofser Veränderlichkeit, um als Titrierflüssigkeit benutzt werden zu können.
2. Die erhaltenen Jodzahlen fallen bei konzentrierteren Lösungen höher, bei verdünnteren niedriger aus, und auch die Zeit der Einwirkung ist von wesentlichem Einflufs auf die Jodzahl.
3. Es ist nicht möglich, aus der Jodzahl eines Öles, welche mit der Hübl'schen Lösung bestimmt ist, einen Schlufs zu ziehen auf die Menge der Beimischung eines Öles.

Benedict[3]) widerlegt die von Schweifsinger gemachten Einwände. Für Leinöl fand Verfasser Jodzahlen von 170—181 und glaubt die niedrigen Zahlen, welche öfter erhalten werden, auf einen zu geringen Jodüberschufs zurückführen zu müssen, und soll letzterer wenigstens 30 Proz. der angewandten Jodmenge betragen. Verfasser fand für mehrere trocknende Öle die Jodzahlen höher als Hübl.

Leinöl	170—181	Hanföl	157,5
Nufsöl	145,7	Mohnöl	141,4

Merkling[4]) schlägt vor, die Jodlösung und Sublimatlösung gesondert aufzubewahren und erst zum Gebrauch zu mischen; Verfasser fand auch, dafs die Dauer der Operation und die Konzentration der Lösung die Resultate bei nichttrocknenden Ölen nicht beeinflufst.

---

1) Repert. f. analyt. Chemie 1886, p. 605.
2) Archiv d. Pharm. 1887 No. 12.
3) Zeitschr. für chem. Industrie 1887 Heft 8.
4) Chemiker-Zeit. 1887 No. 22.

Benedict und Ulzer wenden zur quantitativen Bestimmung der Öle folgendes Verfahren an:

100 g des Öles werden mit 70 g in 500 ccm Wasser gelösten Kalihydrats und 150 ccm starken Alkohols bis zur Verseifung am Rückflufskühler gekocht. Die gebildete Seife wird in einer Schale mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und der Inhalt so lange gekocht, bis die Fettsäuren als vollkommen klare Schicht obenauf schwimmen; die Fettschicht wird nun noch zweimal mit Wasser gekocht und nach dem völligen Absetzen des Wassers im Lufttrockenschranke filtriert.

50 g der Fettsäuren werden sodann mit 40 g Essigsäureanhydrid zwei Stunden am Rückflufskühler gekocht und die Mischung in einem Becherglase viermal mit Wasser ausgekocht, bis sich keine Essigsäure mehr nachweisen läfst. Die acetylierten Säuren werden dann filtriert und 4 bis 5 g zur Bestimmung der Säurezahl, 2 bis 3 g zur Bestimmung der Verseifungszahl abgewogen. Die Acetylzahl ist die Verseifungszahl — der Säurezahl. In der nachfolgenden Tabelle sind die bei der Untersuchung einiger Öle gefundenen Zahlen zusammengestellt:

Fettsäure aus:	Nicht acetyliert.		Acetyliert.		Acetylzahl.
	Säurezahl.	Molekulargewicht.	Säurezahl.	Verseifungszahl.	
Erdnufsöl	198,8	282,2	193,3	196,7	3,4
Cottonöl	199,8	280,8	195,7	212,3	16,6
Crotonöl	201,0	279,1	195,7	204,2	8,5
Hanföl	199,4	281,3	196,8	204,3	7,6
Leinöl	201,3	278,7	196,6	205,1	8,5
Mandelöl	201,6	278,3	196,5	202,3	5,8
Mohnöl	200,6	279,7	194,1	207,2	13,1
Nufsöl	204,8	273,9	198,0	205,6	7,5
Olivenöl	197,1	284,6	197,3	202,0	4,7
Pfirsichkernöl	202,5	277,0	196,0	202,4	6,4
Ricinusöl	177,4	316,2	142,8	296,2	153,3
Rüböl	182,5	301,4	178,5	184,8	6,3
Sesamöl	200,4	279,9	192,0	203,5	11,5

I. Versuchsreihe.

Schmelzpunkt der wasserunlöslichen Fettsäuren.

Obgleich schon durch eine Anzahl von Untersuchungen die Schmelzpunkte der wasserunlöslichen Fettsäuren für verschiedene Öle festgestellt sind, wurde es dennoch für wünschenswert erachtet, diese Versuche mit den nachfolgenden Ölen zu wiederholen, da die Angaben der einzelnen Experimentatoren ziemlich bedeutende Differenzen aufweisen; zugleich wurde

auch auf die Gemische der einzelnen Öle Rücksicht genommen, um zu sehen, ob die Schmelzpunkte der daraus isolierten Fettsäuren so grofse Unterschiede mit denen der reinen Öle ergeben, dafs hieraus auf eine Verfälschung geschlossen werden kann. Die Ausführung der Untersuchung geschah in folgender Weise: In ein auf die Hälfte seiner Länge verjüngtes und an einem Ende zugeschmolzenes Glasröhrchen wurden einige Tropfen der zuvor geschmolzenen Fettsäuren gebracht und durch Erwärmen und Neigen des Röhrchens dafür gesorgt, dafs sich dieselben über dem verjüngten Teile ansammelten; durch Übergiefsen mit kaltem Wasser wurden dann die Säuren zum Erstarren gebracht. Das Röhrchen wurde an einem Thermometer befestigt, letzteres in ein halb mit Wasser gefülltes Reagenzglas gehängt und dieses wieder in ein mit Wasser gefülltes Becherglas gebracht; durch schwaches Erwärmen wurde nun die Temperatur bestimmt, bei welcher die Fettsäuren eben herabflossen (Anfangspunkt des Schmelzens); nun wurde weiter erwärmt, bis eben die letzte Trübung verschwunden war und der Tropfen vollkommen durchsichtig erschien (Endpunkt des Schmelzens).

Die freien Fettsäuren wurden in der Weise hergestellt, dafs das Öl verseift und die in Wasser gelöste Seife mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt wurde, bis die ausgeschiedenen Säuren eine klare Schicht bildeten, welch' letztere so lange mit Wasser ausgekocht wurden, bis die anhängende Schwefelsäure beseitigt war. Die Fettsäuren wurden hierauf filtriert. Hierbei wurden folgende Resultate erhalten:

Reine Öle.

	Anfangspunkt des Schmelzens:	Endpunkt des Schmelzens:
Olivenöl von Gehe & Co. . . .	24° C.	26,5° C.
5 Olivenöle aus Apotheken . .	24,5—26° C.	26,5—29° C.
Olivenöl aus Florenz	21° C.	24° C.
I. Cottonöl, Gehe & Co. . . .	35,5° C.	40° C.
II. „ Mannheim	35° C.	38° C.
I. Erdnufsöl, ostindisches . . .	32° C.	34° C.
II. „ afrikanisches . .	26,5° C.	30° C.
Sesamöl, Gehe & Co.	27° C.	30° C.
„ ostindisches	21° C.	23,5° C.
Sonnenblumenöl	17° C.	22° C.

Ölgemische.

				Anfangspunkt des Schmelzens:	Endpunkt des Schmelzens:
Olivenöl mit	20	Proz.	Cottonöl I.	30° C.	33,5° C.
„ „	10	„	„ I.	28° C.	31,5° C.
„ „	20	„	„ II.	28,5° C.	32,5° C.
„ „	10	„	„ II.	27° C.	30,5° C.
„ „	5	„	„ II.	26,5° C.	29° C.
„ „	20	„	Erdnuſsöl I.	27° C.	30° C.
„ „	10	„	„ I.	26,5° C.	29° C.

Werden die Anfangspunkte des Schmelzens in einem offenen Kapillarrohr festgestellt, so zeigt sich, daſs dieselben durchschnittlich einen Grad niedriger liegen; die Endpunkte können hierbei aber gar nicht bestimmt werden, da das eindringende Wasser die Fettsäuren in die Höhe schiebt. Vergleichen wir nun in folgender Tabelle die bis jetzt veröffentlichten Schmelzpunkte der wasserunlöslichen Fettsäuren der Öle mit einander, so finden wir groſse Unterschiede, namentlich bei den am häufigsten zur Verfälschung des Olivenöls benutzten Ölen.

	Schmelzpunkte der Fettsäuren:
Olivenöl	24—29° C.
Erdnuſsöl	26,5—35° C.
Cottonöl	32—43° C.
Sesamöl	23,5—35° C.
Mandelöl	14° C.
Mohnöl	19—22° C.
Nuſsöl	20° C.

Setzen wir für Olivenöl nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen als höchsten Schmelzpunkt der Fettsäuren 29° C. fest, so gelingt es unter Umständen, eine Beimischung nachzuweisen, namentlich von Cottonöl, da bei Gegenwart des letzteren der Schmelzpunkt der Säuren beträchtlich beeinfluſst wird; so zeigte sich, daſs bei Zusatz von 10 Proz. Cottonöl (Schmelzpunkt der Säuren 40° C.) zu Olivenöl (Schmelzpunkt der Säuren 29° C.) die ausgeschiedenen Säuren erst bei 31,5° C. schmolzen; hätte aber ein Cottonöl mit niedrigerem Schmelzpunkt vorgelegen, so würden auch andere Resultate erzielt sein.

Die Anwesenheit von Erdnuſsöl übt merkwürdigerweise keinen bedeutenden Einfluſs auf die Veränderung des Schmelzpunktes aus, da

nach meinen Versuchen 20 Proz. dieses Öles zum Olivenöl denselben nur um 1 ° C. veränderten. Gemische von Sesamöl und Olivenöl wurden nicht untersucht, da die mir zu Gebote stehenden Fettsäuren des ersteren einen Schmelzpunkt zeigten, der mit dem des Olivenöls zu nahe zusammen liegt.

Öle, deren Säuren niedriger schmelzen als die des Olivenöles, setzten den Schmelzpunkt des letzteren, wie aus den Untersuchungen von Bach und Dieterich hervorgeht, herab.

Nehmen wir die Grenzen der Schmelzpunkte für die wasserunlöslichen Fettsäuren des Olivenöles zwischen 24° und 29° C. liegend an, so wird es unter Umständen gelingen, durch Bestimmung derselben eine Verfälschung mit anderen Ölen nachzuweisen. Ein sicheres Mittel haben wir hierin jedoch nicht, da sich auch bei reinem Olivenöl zu grofse Differenzen zeigen; doch dürfte die Bestimmung der Schmelzpunkte, nach einer einheitlichen Methode ausgeführt, neben anderen Prüfungsmethoden zur Beurteilung des Olivenöles gute Dienste leisten.

(Schlufs folgt.)

Illicium verum, der Sternanisbaum.

Vor kurzem hat eine pharmokognostische Frage in erwünschter, einigermafsen unerwarteter Weise ihren Abschlufs gefunden, nämlich die Frage nach der Pflanze, welche den Sternanis liefert.

In China war dieses Gewürz ohne Zweifel seit sehr langer Zeit bekannt; Bretschneider hat es dort bis ungefähr zum zehnten Jahrhundert unserer Zeitrechnung zurückverfolgt. Nach Europa kam der Sternanis, soviel mir bekannt, erst um das Jahr 1588, und von einer eigentlichen Einfuhr der Droge war wohl vor der Mitte des XVII. Jahrhunderts keine Rede. Zuerst schlug der Sternanis den Landweg ein, gelangte anfangs nur nach Rufsland und wurde z. B. 1674 durch den brandenburgischen Gesandtschaftsrat Joachim Schultetus aus Moskau nach Deutschland gebracht.[1] Durch Pomet wissen wir, dafs auch die Holländer alsbald Sternanis einführten. Er steht, wie Linde und Grofsmann[2]) gezeigt haben, in der Apothekentaxe der Stadt Roten-

---

[1]) Martiny, Rohwarenkunde I (1854) p. 149.

[2]) Archiv d. Pharm. 223 (1885) p. 696.

burg an der Tauber vom Jahre 1710 und erhielt allmählich eine Stelle in vielen Pharmakopöen.

Die auffallend späte Bekanntschaft des Abendlandes mit dieser Frucht von so eigenartigem Aussehen erklärt sich durch die Unzugänglichkeit ihrer Heimat, welche man ungefähr als das Hinterland von Pakhoi, dem südlichsten Hafen Chinas, bezeichnen kann. Waren aus jenen Gegenden hatten einen ungeheuren Landweg zurückzulegen, um nach Sibirien und Rufsland zu gelangen, bevor China seine Häfen öffnete, und selbst nachdem Canton 1842 den Europäern erschlossen war, blieben die benachbarten chinesischen Provinzen vollkommen unzugänglich.

Die Möglichkeit, dem Sternanis näher zu kommen, trat erst 1876 ein, als der bereits genannte südchinesische Hafen Pakhoi, am Busen von Tongking, dem Weltverkehr geöffnet wurde.[1])

Inzwischen war der viel verdiente Reisende Engelbert Kämpfer in Japan mit einem Baume bekannt geworden, den er 1712 in seinen Amoenitates exoticae S. 880 unter dem Namen Skimmi abbildete. Die Tafel XXX. f. des schönen Werkes von Berg und Schmidt, „Darstellung und Beschreibung sämtlicher in der Pharmacopœa Borussica aufgeführten offizinellen Gewächse“, gibt 1863 den Skimmibaum als Illicium religiosum Siebold, und Bentley and Trimen's „Medicinal Plants“, Tafel 10, haben 1880 den gleichen Baum als Illicium anisatum Linné.

Die Abbildung der Frucht des Skimmi, welche Kämpfer veröffentlichte, stimmt so gut mit dem Sternanis überein, dafs man sehr wohl annehmen durfte, der letztere werde von jenem Baume geliefert, obschon Japan niemals wahren Sternanis ausführte. Linné nahm daher keinen Anstand, seiner Materia medica, Lib. I., de Plantis, Holmiae 1749, p. 180, No. 510, den Kämpfer'schen Baum als Badanifera einzuverleiben. Semen Badiani war einer der Namen, die man dem Sternanis beigelegt hatte, da dessen Geruch ebensogut mit demjenigen des Fenchels verglichen werden kann. Bádián nämlich heifst der letztere bei den Arabern (oder eigentlich in Persien?), welche vielleicht noch vor den Holländern Sternanis zur See aus China nach Europa gebracht hatten. Foeniculum sinense nannte man denselben im XVII. und XVIII. Jahrhundert sehr gewöhnlich.

---

[1]) Vergl. meinen Aufsatz, Pharm. Zeitung 27. April 1881, p. 252.

In Linné's Species Plantarum, 1764, p. 664, trifft man den gleichen japanischen Baum als Illicium anisatum; statt an seiner ersten Benennung „Badanifera" festzuhalten, hatte Linné das Genus Illicium aufgestellt.

Der Heimat des Sternanis einigermafsen näher stand der portugiesische Botaniker Loureiro, welcher drei Jahrzehnte des vorigen Jahrhunderts in Cochinchina und Südchina zubrachte. In seiner 1790 zu Lissabon erschienenen Flora Cochinchinensis erhielt daher Illicium anisatum auch eine Stelle, aber Loureiro hat diesen Baum nicht aus eigener Anschauung gekannt.

So galt denn der Skimmi doch eigentlich als derjenige, welcher den Sternanis liefere. In Japan pflegen Kirchhöfe und Tempelhaine der Buddhisten, doch nur der Hotzu keshijii,[1]) mit dem schönen Skimmibaume geschmückt zu sein, daher der Speziesname „religiosum". Höchst wahrscheinlich wurde er aus China durch jene Glaubensgenossenschaft nach Japan gebracht.

In dem chinesischen Kräuterbuche Pun-tsao jedoch wurde schon im XVI. Jahrhundert angegeben, dafs die Früchte des japanischen Baumes giftig seien, und 1825 behauptete Ph. Fr. von Siebold bestimmt, dafs letztere unmöglich als Sternanis gelten können. Wie sehr richtig dieses ist, hat sich ja 1880 gezeigt, als die japanische Skimmifrucht in London, Hamburg und Amsterdam eingeführt wurde.[2]) Mit gröfster Hartnäckigkeit hielt Siebold 1837 an der einfachen Wahrheit fest, dafs der japanische Baum nicht Sternanis liefere, unb benannte diesen daher als Illicium religiosum im Gegensatze zu der als Illicium anisatum bezeichneten Art. Aber diese letztere, den wahren Sternanisbaum Südchinas, kannte Siebold ebensowenig als irgend ein anderer Botaniker; die Exemplare des „Illicium anisatum", welche aus China kamen, waren eben doch nichts anderes als Illicium religiosum. So verfochten z. B. Miquel sowohl als Baillon die scheinbar wohlbegründete Überzeugung, dafs Illicium religiosum irgendwo in China eben den als Gewürz geschätzten Sternanis, in Japan aber nur giftige, oder doch unbrauchbare Früchte erzeuge, eine Meinung, welche ziemlich allgemein Eingang fand. Man durfte sich ja der Mandeln erinnern, deren Samen giftig oder ungiftig sein könne, ohne dafs die betreffenden Bäume

---

[1]) Mitteilung meines Freundes und Kollegen Prof. Shimoyama in Tokio, Japan.

[2]) Bericht von Beckurts im Jahresberichte für 1881—1882, S. 265.

diesen Unterschied irgendwie verraten, oder auch der bald schädlichen, bald unschädlichen Maniokknollen. Warum sollte das gleiche Verhältnis nicht auch hier, zwischen Illicium religiosum und Illicium anisatum, obwalten können?

In meiner Pharmakognosie, 1883, S. 884, erklärte ich immerhin, gestützt namentlich auf Bretschneider's sorgfältige Forschungen, die Frage als unentschieden und wurde hierin in hohem Grade bestärkt, als ich 1884 im Garten meines Freundes Thomas Hanbury in Mortola, unweit Mentone, Illicium „anisatum“ und Illicium religiosum, leider aber nur letztere Art blühend, antraf. In einer Beschreibung des Gartens[1]) habe ich betont, dafs die Blätter des Illicium religiosum nicht aromatisch schmecken,[2]) während dieses bei denjenigen des anderen der Fall ist. Schon ohne Lupe erkennt man im Blatte des Illicium anisatum zahllose Ölräume, während, wie ich nun nachträglich finde, selbst durch das Mikroskop im Blatte des Illicium religiosum nur wenige Zellen aufzufinden sind, welche ich als wahrscheinliche Ölräume betrachte. Es durfte nun nicht länger bezweifelt werden, dafs der Sternanisbaum von dem Skimmi verschieden sei.

Die Gewifsheit verdanken wir endlich Sir J. D. Hooker, dem verdienstvollen früheren Direktor des Gartens von Kew. Im Julihefte (1888) des Botanical Magazine stellt er auf Tafel 7005 einen blühenden Zweig des wahren Sternanisbaumes dar,[3]) dessen Blätter, in natürlicher Grösse, mit denjenigen übereinstimmen, welche ich aus dem Hanbury-schen Garten aufbewahre. Die gröfste Länge der letzteren beträgt 130 mm, die Breite bis 40 mm, oft nur 25, die starken Blattstiele erreichen meist 15 mm Länge; die Blätter sind am Rande und an der Spitze knorpelig.

Mit Recht streicht Hooker den Namen anisatum, welcher in der That zweifelhaft geworden ist; Illicium verum Hook. heifst nunmehr der richtige Baum, der folgendermafsen diagnostiziert wird:

„Foliis elliptico-lanceolatis v. oblanceolatis obtusis v. obtuse acuminatis in petiolum brevem angustatis, floribus axillaribus breviter pedunculatis globosis, perianthii foliolis ad 10 orbiculatis concavis, coriaceis exterioribus

---

[1]) 1886, S. 13 der englischen, S. 20 der deutschen Ausgabe (nicht im Buchhandel).

[2]) Holmes, Pharm. Journ. XIX (1888), p. 101, findet den Geschmack der Blätter des Illicium religiosum adstringierend und terpentinartig.

[3]) Das Bild in der gewohnten sehr anschaulichen, wenn auch nicht gerade künstlerisch vollendeten Ausführung des Bot. Magazine.

majoribus ciliolatis intimis rubris, staminibus ad 10 brevibus filamento cum connectivo in corpus carnosum subovoidem confluente, loculis adnatis parallelis subremotis oblongis, carpellis ad 8 stigmatibus brevibus vix recurvis, carpellis maturis ad 8 cymbiformibus longiuscule rostratis."

Wie man sieht, liegen erhebliche Unterschiede des Illicium verum in der Form, der Kürze und der geringen Zahl der Blumenblätter, deren Illicium religiosum bis 20 aufzuweisen hat. Daher ist denn auch die Blüte der ersteren kugelig, nicht ausgebreitet; die fünf äusseren, weifsen Blumenblätter sind gewimpert und überwölben die fünf inneren, welche rot angelaufen sind.

Dafs durch Hooker's Bemühung nun der echte Sternanisbaum erkannt ist, folgt aus der Art, wie er sich die Pflanze verschaffte. Durch Mr. Kopsch, den chinesischen Zollbeamten (Commissioner) des Hafens von Pakhoi,[1]) waren schon 1882 lebende Pflanzen an Mr. Ford, den Direktor des botanischen Gartens von Hongkong,[2]) gelangt und von da 1883 nach Kew, wo der von Hooker abgebildete Zweig im November 1887 geblüht hat. In Hongkong hatte Illicium verum 1886 bereits eine Höhe von 9 Fufs erreicht.

Durch die Güte des Dr. Bretschneider hatte ich bereits 1882 eine Probe Sternanis von dem Commissioner Kopsch in Pakhoi erhalten, welcher einige Bruchstücke der Blätter von Illicium verum beilagen. Auf diese bezieht sich meine Angabe in der Pharmakognosie S. 611, dafs im Parenchym sklerotische Zellen vorkommen, welche jedoch lange nicht so auffallend und nicht so zahlreich sind, wie in den Theeblättern. Merkwürdigerweise finde ich die sklerotischen Zellen nicht in den Blättern des Illicium „anisatum" aus Mortola, welche sich durch eine zwei Reihen mächtige Palissadenschicht auszeichnen; letztere ist in den Blättern aus Pakhoi nicht bestimmt zweireihig.

In betreff der in vorstehenden Zeilen angeführten, hier aber nicht genauer belegten Thatsachen erlaube ich mir auf meine Pharmakognosie, Berlin 1883, S. 880—885, zu verweisen.

F. A. Flückiger.

---

[1]) China hat bekanntlich Engländer für den Zolldienst angestellt. Vergl. Archiv d. Pharm. 214 (1879), p. 4.

[2]) Aus meinem Aufsatze über den chinesischen Zimt, Archiv d. Pharm. 220 (1882), p. 835, geht hervor, dafs wir Mr. Ford auch die zuverlässige Kenntnis der Stammpflanze des gewöhnlichen Zimts verdanken.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Chininum tannicum insipidum Rozsnyay. Zu diesem, auch in Deutschland gern gebrauchten geschmacklosen Chininpräparate gibt die neue ungar. Pharmakopöe folgende Vorschrift: 40 g Chininum sulfuricum werden in 1200 g Aqua gelöst unter Zusatz von genau soviel Acidum sulfuricum dilutum, als notwendig ist. Der filtrirten Lösung wird unter beständigem Rühren allmählich zugefügt eine Lösung von 80 g Acidum tannicum in 560 g Aqua und, wenn dies geschehen. eine weitere Lösung von 20 g Acidum tannicum in 320 g Aqua und 20 g Liquor Ammonii caust. unter beständigem Umrühren eingetragen. Der entstandene Niederschlag wird nach 24stündigem Absetzen auf ein Filter gebracht, mit 400 g Aqua ausgewaschen, darauf durch leichtes Pressen von dem Überschufs an Wasser befreit. Der abgeprefste Niederschlag wird nun mit 200 g Aqua erwärmt, bis er zu einer durchsichtigen, gelblichen, harzartigen Masse schmilzt, welche getrocknet und in Pulverform gebracht wird. Das Präparat stellt ein gelbliches, fast geschmackloses Pulver dar und enthält 30 bis 32 Proz. Chinin. *(Durch Pharm. Centralh.)*

Zur Prüfung der Manna. An Stelle der von der Pharmakopöekommission vorgeschlagenen Bestimmungsweise des Mannits (vergl. Archiv Band 124, S. 352) empfiehlt A. Kremel folgendes weniger zeitraubende Verfahren: Man löst 1 Teil Manna in der gleichen Menge Wasser im Wasserbade auf, gibt dann die zehnfache Menge 95 proz. Alkohols hinzu, erhitzt zum Sieden und filtriert durch ein Bäuschchen entfetteter Baumwolle. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibt das reine Mannit, von welchem die offizinelle Manna nicht weniger als 75 Proz. enthalten sollte. *(Pharm. Post 21, p. 454.)*

Über Methysticin. Das Methysticin oder Kawahin, welches im Jahre 1850 von Cuzeat in der Kawawurzel (von Macropiper Methysticum, einer in Polynesien einheimischen Piperacee) aufgefunden wurde, machte C. Pomeranz neuerdings zum Gegenstand seiner Untersuchungen. Behufs Darstellung desselben extrahirt man die gepulverte Wurzel mehrmals mit Alkohol, konzentriert die vereinigten Auszüge bis auf $^1/_{10}$ ihres Volumens und reinigt die sich ausscheidenden Krystalle durch öfteres Umkrystallisieren.

Das Methysticin stellt weifse, seidenglänzende Nadeln dar, die um 131° schmelzen. Es ist nicht flüchtig, löst sich leicht in heifsem Alkohol, Chloroform und Benzol, schwerer in kaltem Alkohol und Äther. Heifses Wasser und Petroläther nehmen nur geringe Mengen davon auf. Schmilzt man das Methysticin mit Ätzkali und etwas Wasser, so entsteht neben Kohlen- und Essigsäure vorwiegend Protokatechusäure, welche durch Bestimmung ihres Schmelzpunktes, 195°, sowie auch desjenigen vom Brenzkatechin, 104°, in welches sie durch Erhitzen übergeführt wurde, ferner mittels der charakteristischen Eisen-, Silber- und Bleireaktion nachgewiesen wurde.

Eine merkwürdige Umwandlung erleidet das Methysticin durch siedende Kalilauge. Erhitzt man es nämlich mit der dreifsigfachen Gewichtsmenge einer 10 proz. Kalilauge mehrere Stunden lang am Rückflufskühler, so löst sich dasselbe vollständig auf und aus der deutlich nach Piperonal

riechenden Flüssigkeit fällt, nachdem man dieselbe zuvor mehrmals mit Äther ausgeschüttelt hat, nach dem Ansäuren mit Chlorwasserstoff ein gelblich gefärbter flockiger Körper heraus, der unter Zuhilfenahme von Tierkohle aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, zarte seidenglänzende Kryställchen darstellt, die bei 180° unter Zersetzung schmelzen. Dieser neue Körper löst sich leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien und liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Piperonylsäure. Verfasser glaubt daher, das Methysticin mit Sicherheit als ein Derivat des Methylenäthers des Brenzcatechins ansprechen zu dürfen. *(Pharm. Post 21, p. 485.)*

Zur Prüfung des Semen Strychni auf Alkaloidgehalt verfährt man nach A. Kremel am besten folgendermafsen: 5 g feingepulverte Brechnüsse werden in einem Extraktionsapparate mit 40 ccm einer Mischung von 3 Teilen Chloroform und 1 Teil Alkohol durch 2 bis 3 Stunden extrahiert. Der erhaltene Auszug wird nacheinander mit 25 ccm und mit 15 ccm 10 proz. Schwefelsäure ausgeschüttelt, die saure Lösung im Scheidetrichter vom Chloroform getrennt und mit Ammoniak alkalisch gemacht, worauf die freigemachten Alkaloide mit 25 ccm Chloroform ausgeschüttelt werden. Das Chloroform wird in einem gewogenen, geradwandigen Glasschälchen verdunsten gelassen, der Rückstand eine Stunde im Wasserbade getrocknet und gewogen. — Bei zahlreichen im Laufe der letzten Jahre nach dieser Methode vorgenommenen Bestimmungen fand Verfasser den Gesamtalkaloidgehalt der untersuchten Strychnossamen von 1,84 bis 2,76 Proz. schwankend, durchschnittlich betrug derselbe 2,5 Proz. Will man noch eine Sonderbestimmung von Brucin und Strychnin vornehmen, so verfährt man nach einer der bei Extractum Strychni (Archiv, Band 224 und 225) angegebenen Methoden. *(Pharm. Post 21, p. 534.)*

Unguentum Boroglycerinatum. Um der Lister'schen Borsalbe eine rationellere Zusammensetzung zu geben, schlägt Köhler vor, die Borsäure in Lösung zu verwenden und zwar in jener Verbindung mit Glycerin, die unter dem Namen „Boroglycerin" vor einigen Jahren zuerst von Amerika aus als wirksames Antisepticum und unschädliches Konservierungsmittel für Fleisch und Gemüse empfohlen wurde, aber wie es scheint, wieder etwas in Vergessenheit geraten ist. Man verfährt in folgender Weise: 10 Teile Borsäure werden in 30 Teilen Glycerin (1,23 spez. Gewicht) 10 Minuten lang bis zum Siedepunkt der Mischung erhitzt, dann wird Wasser bis zum Gesamtgewicht von 40 Teilen zugesetzt und diese auf etwa 50° erkaltete Lösung mit 40 Teilen Lanolin l. a. zur Salbe gemacht, der schliefslich noch 20 Teile Unguentum Paraffini beigemischt werden. Eine so bereitete Salbe hat ein dem Coldcream ähnliches Aussehen, ist dem Verderben nicht unterworfen, bedeutend wirksamer als die bisher angewandten Borsalben und empfiehlt sich durch ihre Geruchlosigkeit auch vor den Karbolsäure- und Jodoformsalben. *(Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 26, p. 261.)*

Bei dieser Gelegenheit mögen hier die Vorschriften zu zwei Boroglycerinpräparaten folgen, welche in das „Americ. Nat. Formulary" Aufnahme gefunden haben.

Zur Bereitung von **Boroglycerin in Tafeln** erhitzt man in einer tarierten Porzellanschale 92 Teile Glycerin auf 140 bis 150°, rührt mittels eines Glasstabes nach und nach 62 Teile fein gepulverte Borsäure hinzu und erhält unter stetem Umrühren die dickflüssige Masse bei dieser Temperatur so lange, bis das Gewicht 100 Teile beträgt. Man breitet nun die Masse auf flache Teller oder Platten aus, die zuvor mit Vaselin abgerieben sind, läfst erkalten und schneidet die erhärtete Masse in

kleine Stücke, welche man sofort in dicht schliefsende weithalsige Glasflaschen bringt.

Zur Herstellung von **Glyceritum Boroglycerini** wird wie bei dem vorigen Präparat verfahren, die auf 100 Teile eingeengte Lösung aber, anstatt sie auf Platten auszugiefsen, mit 100 Teilen Glycerin verdünnt. Die klare, dicke und zähe Flüssigkeit wird in weithalsigen Flaschen aufbewahrt und eignet sich besser für unmittelbare Anwendung oder für Verdünnung, als die Lösung des festen Boroglycerins. *(New-Yorker Pharm. Rundschau 6, p. 216.)*

Zum Nachweis von Bleigehalt im Wasser empfiehlt H. Hager folgendes einfache, von jedermann leicht auszuführende Verfahren: Man füllt ein Trinkglas zu zwei Drittel mit dem zu untersuchenden Wasser, mischt diesem einen Theelöffel voll Essig hinzu und stellt in dieses Gemisch zwei blankgescheuerte und mit Leinwand (nicht mit Wolle oder Baumwolle) gut abgeriebene Stricknadeln so ein, dafs sie sich kreuzen. Man läfst das Glas bei gewöhnlicher Tagestemperatur 6 bis 7 Stunden stehen; nach dieser Zeit werden die Nadeln, wenn Blei vorhanden, einen grauen glanzlosen Beschlag und hier und da schwarze oder schwarzbraune Flecke zeigen. Werden diese Nadeln an einem staubfreien Orte einen Tag lang trocken aufbewahrt, so erscheint nach dieser Zeit an Stelle des grauen Beschlags ein gelblicher oder rotgelber Anflug. *(Pharm. Zeit. 33, p. 372.)*

Zum Nachweis von Weinsäure in Citronensäure. Nach Salzer verhalten sich Weinsäure und Citronensäure gegen Chromsäure und Kaliumpermanganat so verschieden, dafs hierauf der Nachweis kleiner Mengen von Weinsäure in Citronensäure gegründet werden kann. Färbt man eine Citronensäurelösung durch Zusatz eines Tropfens Kaliumchromatlösung schwach weingelb, so bleibt die Farbe selbst nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur tagelang unverändert. Eine Weinsäurelösung aber reduziert unter gleichen Verhältnissen, besonders nach Zusatz von Schwefelsäure, je nachdem sie mehr oder weniger konzentriert ist, rascher oder langsamer die gelbe Chromsäure in schwach violettes Chromoxydsalz. Dehnt man die Beobachtungszeit auf einige Stunden aus, so kann man durch diesen Versuch die An- oder Abwesenheit von $^1/_2$ Proz. Weinsäure in Citronensäure zweifellos nachweisen. Bei der Prüfung anderer Säuren unter ähnlichen Verhältnissen zeigte es sich, dafs Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Benzoësäure ohne Wirkung blieben, dafs Milchsäure ähnlich wie Weinsäure reagierte, dafs Tannin und Pyrogallussäure augenblicklich dunkle Färbung hervorriefen, Phenol und Salicylsäure orangerote, nicht verschwindende Färbung verursachten.

Bezüglich des Verhaltens von Weinsäure und Citronensäure gegen alkalische Permanganatlösung fand Salzer folgendes: 0,5 g Soda in 20 ccm Wasser gelöst, mit 0,1 g Citronensäure und ein Tropfen Permanganat (1 : 500) versetzt, blieben ebenso lange gefärbt, wie ohne Säurezusatz. Wurde jedoch unter ganz gleichen Verhältnissen 0,1 g Weinsäure zugefügt, so war alsbald Farbenveränderung wahrnehmbar und nach 5 bis 10 Minuten war die Farbe des Permanganats verschwunden. *(Durch Pharm. Centralh. 29, p. 399.)* *G. H.*

Vom Auslande.

Die Samen von Cephalaria syriaca (Scabiosa syriaca L.) sind nach Balland sehr häufig und reichlich dem ägyptischen Getreide bei-

gemengt. Das Mehl erhält hierdurch, da die Beimengung bis zu 2 Proz. betragen kann, eine eigentümliche Bitterkeit und das daraus gebackene Brod eine dunkle Farbe. Die Samen der genannten, im Orient allgemein verbreiteten und auch in Frankreich vorkommenden Pflanze sind säulenförmig, nach unten hin verschmälert, achtseitig, matt, vom Kelchsaum gekrönt, 5—7 mm lang, kaum 0,03 g schwer und geben beim Zerdrücken zwischen Papier einen bleibenden Fettfleck. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 156.)*

Künstlichen Hydrocerussit vermochte Bourgeois dadurch in Form hexagonaler mikroskopischer Tafeln von Perlmutterglanz zu gewinnen, dafs er auf eine Lösung von Bleisubacetat bei einer Temperatur von über 100° Ammoniumcarbonat einwirken liefs. Man löst 1 Äq. Bleiacetat in kochendem Wasser, fügt mindestens ½ Äq. Bleiglätte, der erkalteten Flüssigkeit 1 Äq. Harnstoff hinzu und filtriert. Das Filtrat wird bei 130° einige Stunden lang im geschlossenen Rohr gelassen, wobei sich eine reichliche Mikrokrystallisation vollzieht. Die von amorphen oder anders gestalteten Beimengungen völlig freien Blättchen zeigen eine Dichte von 6,14, eine schwache Doppelbrechung und die Zusammensetzung $2PbCO_3 + Pb(OH)_2$ sind somit nicht nur dem natürlich vorkommenden Hydrocerussit, sondern auch vielen Sorten von Bleiweifs gleich konstruiert, welches letztere eine zwischen obiger Formel und derjenigen des neutralen Bleicarbonatas schwankende Zusammensetzung zeigt. Der künstliche Hydrocerussit löst sich unter Aufbrausen in Säuren und hinterläfst auf 400° erhitzt unter Verlust des Wassers und der Kohlensäure eine durch wenig Mennige rosa gefärbte Bleiglätte. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 165.)*

Die Ausscheidung von Krankheits- und Impfstoffen durch den Harn ist von Bouchard unter sehr interessanten Umständen näher verfolgt worden. Er fand nämlich, dafs der Harn von Tieren, welche mit der als „Maladie pyocyanique“ bezeichneten, eine Art von Blutvergiftung durch Eiter darstellenden Krankheit behaftet sind, anderen gesunden Tieren unter die Haut gespritzt nicht nur bei diesen verschiedene Symptome jener Erkrankung hervorrufen, sondern diese Tiere auch gegen direkte Impfung mit jenem Eiterbazillus bis zu einem gewissen Grade immun machen kann, und zwar auch dann, wenn er durch wiederholte Filtration durch unglasierte Porzellanplatten von allen Mikroorganismen auf das vollständigste befreit war. Es wurden Kaninchen, welche man durch solche Harnimpfungen vorbereitet und andere gleichzeitig mit Eiter geimpft, diese gingen alle innerhalb zweier Stunden zu Grunde, jene blieben am Leben. Es braucht kaum hinzugefügt zu werden, dafs Impfungen mit normalem Harn von nicht eiterkranken Tieren vollkommen wirkungslos blieben. Diese Versuche beweisen, dafs in dem Körper der erkrankten Tiere selbst durch jene Eiterkokken lösliche Krankheits- und Impfstoffe erzeugt werden können, gerade wie in künstlichen Kulturen, sowie dafs diese Krankheitsstoffe nicht dauernd im Körper bleiben, sondern wenigstens teilweise durch die Harnsekretion daraus entfernt werden. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 162.)*

Rhodanwasserstoffsäure, deren Vorkommen im Speichel längst bekannt ist, hat Bruylants nun auch in einer Menge anderer tierischer Flüssigkeiten nachgewiesen, so in der Milch und Galle, im Blute und im Harn. Von letzterem versetzte er 50 l mit etwas überschüssigem Ätzbaryt, dampfte auf freiem Feuer möglichst rasch auf die Hälfte ein, trennte Baryumsulfat und Phosphat durch Filtration, engte zur Extraktkonsistenz ein, entzog dem Rückstand durch 90 proz. Weingeist die Rhodanate und trennte sie vom Harnstoff durch Fällen des letzteren mit

Oxalsäure, worauf nach Kalkzusatz und heifser Filtration der Weingeist abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt, mit Salzsäure versetzt und dreimal mit Äther ausgeschüttelt wurde. Die letzteren Operationen wurden mit dem Verdunstungsrückstand des Äthers noch einige Male wiederholt, worauf man durch Bleisalzzusatz etwa 0,19 g Bleirhodanat gewann, entsprechend einem Gehalte des Harns von 0,00292 g Rhodanwasserstoffsäure im Liter. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 153.)*

Die bakteriologische Untersuchung der Luft führen Straufs und Würtz nach einer vervollkommneten Methode aus, deren Wesen darin besteht, dafs man eine bei etwa 25° schmelzende Nährgelatine in einen kleinen Glascylinder bringt, dessen eingeschliffener hohler Stöpsel in eine bis hart über den Boden des Cylinders reichende dünnste Glasröhre sich verjüngt. Nachdem man der noch flüssigen Nährgelatine einen Tropfen Öl, welcher das spätere Schäumen verhindert, zugesetzt und dieselbe nebst dem ganzen Apparat durch einstündiges Verweilen in einem auf 115° erhitzten Raume vollständig sterilisirt hat, läfst man auf etwa 28 bis 30° abkühlen und leitet durch Saugen ein gemessenes Luftvolum, welches in der Minute bis je 5 l betragen kann, durch die bei Handwärme flüssig bleibende Gelatine. Da die Luft durch eine sehr feine Röhre in die Nährflüssigkeit tritt, so durchstreicht sie letztere in sehr kleinen Bläschen, so dafs ein weit gröfserer Teil der vorhandenen Bakterien fixiert wird als bei anderen Methoden. Man hat nun nur noch nötig, mit der so behandelten Nährgelatine die üblichen Plattenkulturen auszuführen. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 145.)* *Dr. G. V.*

Über die holländischen Chinapflanzungen berichtet van Romunde. Die Ernte des Jahres 1887 betrug, soweit sie bis Ende Februar nach Tandjong-Prior abgeliefert war, 703 313 halbe Kilogramm Rinde.

Die Ernte von 1888 ist infolge der geringen Entwickelung der Pflanzen in den ersten Monaten des Jahres noch eine sehr geringe und beträgt nicht mehr als ungefähr 75 000 halbe Kilogramm, wovon bis Ende des ersten Quartals 5017 halbe Kilogramm nach Tandjong-Prior eingeliefert waren.

Am 23. Januar d. J. war der erste Verkauf von Rinde der Ernte von 1887 zu Amsterdam. Der Mittelpreis betrug 56 und 51 Cents für ein halbes Kilogramm. *(Nieuw Tijdschr. Pharm. Nederl. 1888, p. 283.)* *C. J.*

Über den Anbau und die Destillation von Hba. Menth. pip. in den Staaten New-York und Michigan bringt Albert M. Todd eine längere Abhandlung, die von dem grofsen Interesse Zeugnis gibt, welches in diesen beiden Staaten dem Anbau der Pfefferminze und der Gewinnung des Pfefferminzöls entgegengebracht wird. Es werden daselbst über 20 000 t Pfefferminzpflanzen in ca. 25 000 Pflanzungen kultiviert, dieselben werden in etwa 250 kleineren Destillerien verarbeitet und liefern mehr als 120 000 Pfd. Pfefferminzöl. Die bisher meistens übliche Methode, das Öl aus dem frischen Kraut zu destillieren, wird von Todd verworfen, dagegen die Destillation aus dem trockenen Kraut empfohlen und begründet. Angestellte Versuche haben ergeben, dafs das Trocknen der Pflanze in keiner Weise die Ausbeute und Güte des Öls beeinträchtigt, nur bei einem mehrmonatlichen Austrocknen erleidet das Öl in den Blättern eine schwache Oxydation, wodurch ein nicht flüchtiger unlöslicher, harzartiger Stoff gebildet wird, durch den eine Erhöhung des spez. Gewichts und des Siedepunktes bedingt wird. Es ist daher die Destillation möglichst bald nach dem Trocknen des Krautes vorzunehmen, sie erfordert kaum die Hälfte Zeit als die des frischen Krautes, während aufserdem noch weit gröfsere Mengen des Krautes auf einmal in Angriff genommen werden können. *(Amer. Drugg. No. 16, p. 121.)*

Über das Vorkommen von festen Kohlenwasserstoffen in Pflanzen bringen Abbot und Trimble eine längere Abhandlung. Bis jetzt wurden feste Kohlenwasserstoffe gefunden und teilweise auch in Krystallen dargestellt aus Cascara amarga, Phlox Carolina und anderen Phloxarten, Anthemis nobilis sowie aus verschiedenen Spezies der Familien Rubiaceae, Rhodoraceae, Eupatorieae und anderer Kompositen. Genauer erforscht und chemisch analysiert wurden zunächst die festen Kohlenwasserstoffe der beiden zuerst genannten Pflanzen. Die beiden Pflanzen wurden mit einem unter 45° siedenden Petroläther extrahiert; Cascara amarga lieferte dabei 2,015 Proz. festes Ertrakt, welches bei 110° nichts mehr von seinem Gewicht vorlor. Die Extraktausbeute von Phlox Carolina betrug nur 1 Proz. und bei 110° verlor letzteres Extrakt geringe Mengen eines ätherischen Öles. Um die Extrakte von Fett, Wachs und Farbstoffen zu befreien, wurden sie in heifsem absoluten Alkohol gelöst, filtriert und das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, wobei sich ziemlich lange, federartige Krystalle abschieden, während sich am Boden nadelförmige Krystalle in sternförmigen Gruppen absetzten. Durch fraktionierte Krystallisation konnte die Anwesenheit von drei sich charakteristisch von einander unterscheidenden festen Kohlenwasstestoffen nachgewiesen werden. Aber nur einer dieser Kohlenwasserstoffe wurde genauer untersucht. Derselbe bildete seidenartige, 2 bis 4 cm lange bei 196,2 bis 196,4° schmelzende Krystalle, dieselben waren löslich in Äther, Benzol, Petroläther, Essigäther, Chloroform, heifsem Alkohol, Essigsäureanhydrid, auch in Leinöl, jedoch nicht löslich in Alkalien und allen wasserhaltigen Körpern, also auch nicht in der gewöhnlichen Essigsäure. Salpeter- und Schwefelsäure dagegen lösten die Krystalle, letztere mit rotbrauner Farbe, auf. Mehrere Elementaranalysen lieferten übereinstimmende Resultate und ergaben für die Krystalle von Cascara amarga 87,9 Proz. Kohlenstoff und 11,9 Proz. Wasserstoff; für die Krystalle von Phlox Carolina 87,9 Proz. C und 12,02 Proz. H entsprechend einem ungesättigten Kohlenwasserstoffe von der Formel $(C_{11}H_{18})$ x. *(Amer. Journ. of. Pharm. Vol 60 No. 7. p. 321.)*

Kokosnufs als Bandwurmmittel. Prof. Pariso in Athen machte während eines Aufenthaltes in Abyssinien zufällig die Entdeckung, dafs die Kokosnufs mit Erfolg zum Abtreiben von Bandwürmern verwendet werden kann. Nach seiner Rückkehr nach Athen machte derselbe eine Anzahl Versuche, welche sämtlich zur gröfsten Zufriedenheit ausfielen, indem die Bandwürmer immer vollständig abgestorben abgingen. Er empfiehlt den Apothekern, Kokosnufspräparate anzufertigen, dieselben dürften allerdings, dem widrig schmeckenden Extrakt. Filicis gegenüber, als eine Verbesserung angesehen werden. *(Lancet Aug. 18. p. 341, durch Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 949, p. 162.)* *J. Sch.*

C. Bücherschau.

Praktische Herstellung von Lösungen. Ein Handbuch zum raschen und sicheren Auffinden der Lösungsmittel aller technisch und industriell wichtigen Körper, sowie zur Herstellung von Lösungen solcher Stoffe für Techniker und Industrielle von Dr. Theodor Koller. Mit 16 Abbildungen. Wien, Pest, Leipzig. A. Hartleben's Verlag.

Das über 300 Seiten starke Buch gibt in alphabetischer Anordnung Aufschlufs über die Löslichkeitsverhältnisse von — nach oberflächlicher Schätzung — ungefähr 2000 verschiedenen Stoffen, so dafs es an Reichhaltigkeit nichts zu wünschen übrig läfst und wohl alle Chemikalien berücksichtigen dürfte, die irgend eine technische oder industrielle Verwendung finden. Die Angaben des Werkes sind klar und bestimmt abgefafst, so dafs es seinen Zweck, ein Führer und Ratgeber in allen Fragen zu sein, welche die Löslichkeitsverhältnisse berühren, zweifellos erreichen wird, da für eine Menge von technischen Operationen die richtige Wahl der Lösungsmittel in erster Linie über den Erfolg entscheidet.

Für pharmaceutische Kreise ist Koller's Handbuch von geringerem Interesse, da dem Apotheker für sein Gebiet hinreichend andere, durchaus zuverlässige Auskunft erteilende andere Werke zu Gebote stehen.

Geseke. *Dr. Carl Jehn.*

Ursache und Beseitigung des Bleiangriffs durch Leitungswasser. Chemische Untersuchungen aus Anlafs der Dessauer Bleivergiftungen im Jahre 1886 von Dr. Carl Heyer, vereid. chem. techn. Sachverständiger und Handelschemiker. Mit einer Tafel in Steindruck. Dessau 1888. Verlagshandlung von Paul Baumann.

Der Inhalt dieser kleinen Broschüre ist durch die Veröffentlichungen in der pharmaceutischen Tagespresse bereits zu bekannt, als dafs ein näheres Eingehen auf dieselbe lohnend wäre. Es sei deshalb nur ihr Erscheinen angezeigt und bemerkt, dafs die Einverleibung des nur 1 ℳ 20 ₰ kostenden Werkchens in die Bibliothek zumal allen den Kollegen empfohlen werden kann, in deren Wohnorten Leitungswasser benutzt wird. Unter Umständen werden sie in Heyer's Broschüre einen interessanten und zuverlässigen Berater finden.

Geseke. *Dr. Carl Jehn.*

Chemisch-technisches Repertorium. Übersichtlich geordnete Mitteilungen der neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. Herausgegeben von Dr. Emil Jacobson. 1887, erstes Halbjahr, zweite Hälfte. Mit in den Text gedruckten Illustrationen. Berlin, 1888. R. Gärtner's Verlagsbuchhandlung.

Das vorliegende Vierteljahresheft des wegen seiner Reichhaltigkeit und übersichtlichen Anordnung allgemein beliebten Repertoriums enthält: Nahrungs- und Genufsmittel, Papier, Photographie, Abfälle und Desinfektion, Seife, Zündrequisiten und Sprengmittel, Chemikalien, chemische Analyse, Apparate und Maschinen (Elektrotechnik, Wärmetechnik), und in einem Anhange: Geheimmittel, Verfälschungen, Neue Bücher.

Fünfundsechzigster Jahresbericht der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur. Generalbericht über die Arbeiten und Veränderungen der Gesellschaft im Jahre 1887. Breslau, Aderholz' Buchhandlung, 1888.

Die Jahresberichte der Schlesischen Gesellschaft bringen neben dem allgemeinen Berichte über die Verhältnisse und die Wirksamkeit der Gesellschaft im betreffenden Jahre eine grofse Anzahl Mitteilungen vom Arbeitsfelde der einzelnen Sektionen (medizinische, naturwissenschaftliche, botanische, geographische Sektion etc.), welche, wie dies an dieser Stelle schon öfter hervorgehoben worden ist, auch dem der Gesellschaft Fernstehenden eine sehr interessante Lektüre bieten. *G. H.*

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

1888. Oktober. 2

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XV. Jahrgang, Bd. 226, Hft. 20. (3. Reihe, Bd. 26, Hft. 20.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin.

Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

Inhalt:

A. Originalmitteilungen.

Seite

W. Peters, Kritische Studien über die Prüfung der vegetabilischen fetten Öle auf ihre Verfälschungen (Schlufs) 905
Dr. Joseph Klein, Chemische Eigenschaften und Arzeneiwirkung . 918

B. Monatsbericht.

Seite

G. Krüfs und F. W. Schmidt, Goldhalogenverbindungen . . 945
G. Neumann, Apparate zur quantitativen chem. Analyse 945
A. Bauer und K. Hazura, Über trocknende Öle 945
Br. Lackowicz, Über Piperidinfarbstoffe 946
R. Benedikt und M. Cantor, Bestimmung des Glyceringehalts im Rohglycerin 946
Alexander Lainer, Über die Verwendung des salzsauren Hydroxylamins 946
M. König und L. Jesser, Lävulose 947
W. Roser, Über Narkotin . . . 947
J. H. Maiden, 70 in medizinischem Rufe steh. Pflanzen:
Acpryanthes aspera 948
Alstonia constricta 948
Atherosperma moschata . . 948
Cryptocarya australis 949
Duboisia Hopwoodii 949
Duboisia myoparoides 949
Exaecaria agallocha 949
Guilandina Bonducella . . . 949
Petalostigma quadriloculare 949
Piper Novae Hollandiae . . 950
Sida rhombifolia 950
Smilax glycyphylla 950
Thephrosia purpurea 950
A. Nicolle, Neues Verfahren der Phosphordarstellung . . . 950
Dr. S. F. Landry, Sonchus oleraceus 950
John M. Maisch, Gattung Luffa 951
J. U. Lloyd, Maisöl 951
David Hooper, Saxifraga ligulata 952

C. Bücherschau.

Seite

Physiologie oder die Lehre von den Lebensvorgängen im menschlichen und tierischen Körper, populär dargestellt von Dr. S. Rahmer. Stuttgart, Verlag von Otto Weisert 952

Ausgegeben den 31. Oktober.

Alle Beiträge für das „Archiv“ sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstrafse No. 3/4, einzusenden.

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3400 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv“ entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Im Verlage von Oswald Seehagen in Berlin erschien soeben und ist durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Geschichte der neuesten Zeit

vom Wiener Kongrefs bis zur Gegenwart.

Von

Dr. Oskar Jäger.

Dritte durchgesehene und ergänzte Ausgabe. — 21. Auflage.

Mit zahlreichen historischen Abbildungen und Karten in Farbendruck.

3 Bände (119 Bogen gr. 8⁰) **brosch. 16 Mark,**
in 3 eleg. und dauerhaften **Original-Halbfranz-Einbänden Mark 20,50.**

— Die Bände können auch einzeln bezogen werden. —

Ein Buch, das bereits durch 20 Auflagen sich einen Freundeskreis von ca. **70 000 Abnehmern** erworben hat, bedarf wohl keiner Empfehlung: die Zahlen beweisen zur Genüge, dafs man kaum einen gewandteren und gründlicheren Lehrer der Geschichte der neuesten Zeit finden wird, als den Verfasser dieses Buches. Oskar Jäger **versteht es meisterhaft, Geschichte zu erzählen:** in lebensvoller, klarer Darstellungsweise schildert er mit Schärfe und Freimut, auf untrügliche Quellen gestützt, in dem Werke die Erscheinungen und Charaktere, die Thaten und Meinungen unseres so ereignisreichen Jahrhunderts; **wissenschaftliche Tiefe** und **künstlerische Abrundung** verbinden sich hier und machen das Buch zu einer **fesselnden Lektüre,** zu einem echten Hausbuche für die deutsche Familie. [*]

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämtlicher Gefäfse u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäfse. [25]

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franko.

ARCHIV DER PHARMACIE.

26. Band, 20. Heft.

A. Originalmitteilungen.

Mitteilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und pharmaceutischen Institut der Universität Erlangen.

10. Kritische Studien über die Prüfung der vegetabilischen fetten Öle auf ihre Verfälschungen.

Von W. Peters.

(Schlufs.)

II. Versuchsreihe.

Verhalten der wasserunlöslichen Fettsäuren der Öle in alkoholischer Lösung.

Aus den Schmelzpunktbestimmungen der Fettsäuren der Öle geht hervor, dafs der Gehalt an Ölsäure im Verhältnis zu den festen Fettsäuren bei den einzelnen Ölen ein verschiedener sein mufs, da die Schmelzpunkte durch einen gröfseren Gehalt an Ölsäure bedeutend erniedrigt werden.

Die bekannte Thatsache, dafs Ölsäure in Alkohol leichter löslich ist als die festen Fettsäuren, wurde benutzt, um zu erfahren, ob sich aus der Löslichkeit der Fettsäuren der einzelnen Öle und Ölgemische in 90proz. Alkohol oder aus den daraus bei niederer Temperatur entstandenen Abscheidungen nicht ein Schlufs auf eine Beimengung einzelner Öle zum Olivenöl ziehen läfst.

Je 2 ccm des aus reinem Olivenöl und aus Gemischen desselben mit 10proz. resp. 20proz. Cottonöl und 20proz. Erdnufsöl abgeschiedenen durch Erwärmen verflüssigten Gemenges der Öl- und Fettsäuren wurden mit je $1/_2$ ccm 90proz. Alkohol in einem Reagenzglase gemischt und bei einer Temperatur von 17° C. unter öfterem Umschütteln hingestellt; es trübten sich hierbei die Säuregemenge des

Olivenöles und des Gemisches mit Erdnufsöl, während diejenigen des Baumwollsamenöles erstarrten. Je 2 ccm der erwähnten Ölsäuren wurden hierauf mit je 2 ccm Alkohol versetzt und unter öfterem Umschütteln in einem Glase Wasser von 10 bis 11° C. eine halbe Stunde aufbewahrt. Die Säuren des Olivenöles blieben klar, beim Erdnufsölgemisch setzten sich an den Wandungen des Glases kleine harte Krystalldrusen ab; die Gemische aus Cottonöl erstarrten zu einer festen Masse, so dafs das Reagenzglas umgedreht werden konnte, ohne dafs der Inhalt ausflofs. Ein 20 Proz. Sesamöl enthaltendes Olivenöl blieb ebenso behandelt vollständig klar.

Jetzt wurde der Alkohol zur Hälfte abgedampft; es trübte sich hierauf nach einiger Zeit bei einer Temperatur von 18 bis 20° C. das Gemisch von Erdnufsöl, die Cottonölgemische wurden fest, während reines Olivenöl klar blieb.

Die aus reinem Mandelöl und aus Mischungen desselben mit 20- und 10proz. Cottonöl, 20- resp. 10proz. Erdnufsöl hergestellten freien Säuren wurden unter öfterem Umschütteln eine halbe Stunde bei einer Temperatur von 15 bis 16° C. hingestellt; die Säuren des Mandelöles blieben klar, während die Säuregemische von Cottonöl und 20proz. Erdnufsöl vollständig fest wurden, bei 10proz. Erdnufsöl erstarrte die Masse breiförmig.

III. Versuchsreihe.

Verhalten der Öle gegen Säuren, Säuremischungen und andere chemische Reagentien, welche charakteristische Färbungen veranlassen.

Wie ein Blick in die Litteratur zeigt, ist zur Prüfung des Olivenöles und Mandelöles eine grofse Reihe von Vorschlägen gemacht worden, welche sich auf das Verhalten der Öle gegen Säuren etc. stützen; es wurden aber nur einige derselben nochmals einer Prüfung unterzogen, da die Unbrauchbarkeit vieler derselben schon bereits früher nachgewiesen wurde.

Die von Behrens angegebene und von Flückiger verbesserte Methode zur Prüfung auf Sesamöl, die darin besteht, dafs man das Öl mit Salpetersäure und Schwefelsäure mischt, Schwefelkohlenstoff zufügt und die eintretende grüne Färbung beobachtet, ist sehr scharf, da es noch gelingt, mit derselben 5 Proz. Sesamöl im Olivenöl nachzuweisen; leider ist dieselbe nicht charakteristisch für dieses Öl, da bei einem

reinen Olivenöle (Schmelzpunkt d. S. 26° C., Jodzahl 80,6), das nach dieser Vorschrift behandelt wurde, auch eine deutliche grüne Färbung zum Vorschein kam.

Ebenso empfindlich ist die von Basoletto vorgeschlagene Prüfung auf Sesamöl mit einer Zucker enthaltenden Salzsäure, doch darf dabei das Gemisch nicht, wie Klunge angibt, erwärmt werden und der Versuch nicht über eine Stunde ausgedehnt werden, weil sonst auch bei reinem Olivenöl eine rote Färbung der Säure auftritt.

Die von Conroy vorgeschlagene Prüfung auf Cottonöl durch Vermischen von 19 Teilen Öl mit einem Teil Salpetersäure von 1,42 spez. Gewicht ist bei Gegenwart von 10 Proz. dieses Öles nicht deutlich, nimmt man aber gleiche Teile Öl und Säure, so läſst sich die auftretende braune Färbung sehr gut wahrnehmen.

Nach C. Wiedemann erkennt man Baumwollsamenöl daran, daſs sich dasselbe mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat rot färbt; die Anwesenheit von 10 Proz. dieses Öles im Olivenöl läſst sich jedoch hierdurch nicht nachweisen; ebenso liefert auch die von der italienischen Behörde angeordnete Methode keine sicheren Resultate.

Nach einem von Marie angegebenen Verfahren soll Erdnuſsöl im Olivenöl daran erkannt werden, daſs sich aus den in heiſsem Alkohol gelösten Säuren beim Erkalten (die Temperatur ist nicht angegeben) Arachinsäure ausscheidet. Bei reinem Erdnuſsöl findet allerdings nach der angegebenen Behandlung eine Ausscheidung statt, nicht aber bei Anwesenheit von 20 Proz. dieses Öles im Olivenöl.

Wie Herz angibt, läſst sich Arachisöl im Olivenöl dadurch konstatieren, daſs ein Tropfen der abgeschiedenen freien Säuren, auf einem Objektglase in Alkohol gelöst, nach dem Verdunsten desselben die Arachinsäure unter dem Mikroskop an den perlmutterglänzenden Krystallen erkannt werden kann. Ein mit 20 Proz. Arachisöl gemischtes Olivenöl auf diese Weise behandelt, zeigte wohl eine reichlichere Ausscheidung von Krystallbüscheln als reines Olivenöl, doch konnte die Arachinsäure von den übrigen Säuren nicht unterschieden werden.

Die Färbungen, die bei Zusatz von Ölgemischen mit Schwefelsäure allein oder mit Kaliumdichromat zusammen eintreten, sind nicht scharf genug ausgeprägt, um darauf ein Unterscheidungsmerkmal begründen zu können.

Dasselbe ist von dem von Walz vorgeschlagenen Liquor stibii chlorati zu sagen.

Baumwollsamenöl läfst sich leicht nachweisen, indem man nach Bradford das betreffende Öl mit Bleiessig schüttelt und 24 Stunden stehen läfst. Nach dieser Zeit hat sich bei Anwesenheit von nur 10 Proz. Cottonöl im Olivenöl letzteres rötlich-braun gefärbt.

Auf die Unsicherheit der Methode von Bechi, Baumwollsamenöl an der Reduktion einer weingeistigen Lösung von Silbernitrat beim Erwärmen zu erkennen, hat bereits Bizio und Geifsler hingewiesen, da dieselbe Eigenschaft auch den Cruciferenölen zukommt.

Die Pharm. Germ. II läfst Olivenöl und Mandelöl in der Weise prüfen, dafs 5 Tropfen Öl mit 15 Tropfen Salpetersäure von 1,38 spez. Gewicht tüchtig durchschüttelt werden. Bei Anwesenheit von 5 Proz. Sesamöl tritt eine schwach bräunlich-gelbe, bei 10 bis 20 Proz. aber eine deutliche rote Färbung ein; die Gegenwart von Cotton- und Pfirsichkernöl ruft ähnliche Reaktionen hervor. Erdnufsöl läfst sich hierdurch nicht nachweisen, da bei dem Vorhandensein dieses Öles das Gemisch etwas heller gefärbt wird als bei reinem Olivenöl.

Was nun die Elaidinreaktion anbetrifft, so führt dieselbe, wie aus den Litteraturangaben hervorgeht, häufig zu falschen Schlüssen, und ist hierbei die Entwickelungsart der salpetrigen Säure, die Temperatur und die Dauer des Versuches von grofsem Einflufs. Es ist unbedingt notwendig, dafs immer nach einer einheitlichen Vorschrift gearbeitet wird, namentlich gleiche Mengen salpetriger Säure angewendet werden. Trocknende Öle lassen sich nach dieser Methode sehr gut erkennen von den nicht trocknenden, da die ersteren flüssig bleiben, während die letzteren nach kürzerer oder längerer Zeit mehr oder weniger erstarren; aber auch nicht trocknende Öle zeigen ein sehr verschiedenes Verhalten betreffs des Festwerdens und der dazu nötigen Zeit. Wie Finkener nachgewiesen hat, erstarren verschiedene Olivenöle bei Temperaturen von 18° C. in Zeiträumen von 3 bis $4^1/_2$ Stunden, und sind nach 6 bis 8 Stunden die Massen teils mehr, teils weniger fest, bei einigen Ölen aber noch mit flüssigen Teilen durchsetzt. Bei Temperaturen von 10° C. erfolgte das Erstarren der Öle bedeutend schneller, in 15 bis 45 Minuten, doch zeigten sich auch dann noch in den Festigkeiten der Massen ziemliche Unterschiede. Sesamöl zeigte ein ähnliches Verhalten, Erdnufsöl ähnelt bei dieser Reaktion dem Olivenöl am meisten; verschiedene Sorten Baumwollsamenöl blieben bei 18° C. ganz flüssig. Bei Gemischen von Olivenöl mit 50 Proz. Erdnufs-, Sesam- und Baumwollsamenöl wurden Resultate erhalten, welche betreffs der Festigkeit der erstarrten Massen

auf eine Verfälschung keinen sicheren Schlufs ziehen liefsen, da das mehr oder wenigere Erstarren bei 10° C. in 15 bis 40 Minuten stattfand.

Finkener verfuhr bei diesen Versuchen in der Weise, dafs die Reaktion in einem Glascylinder mit Glasstopfen von 25 ccm Inhalt ausgeführt wurde. Zuerst bringt man 9 ccm Öl in den Cylinder, läfst 1 ccm Salpetersäure von 1,4 spez. Gewicht einfliefsen und 0,4 g Kupferdrehspäne von ca. 1 mm Stärke hineinfallen; man verschliefst das Glas und läfst, indem man den Stopfen festhält, unter langsamem Drehen des Gefäfses das sich entwickelnde Gas durch das Öl streichen. Jetzt schüttelt man den Cylinder um und bringt ihn nach 20 Minuten auf die Temperatur, bei welcher die Erstarrung vor sich gehen soll. Die Färbungen, die bei diesen Reaktionen aufgetreten, sind nicht erwähnt.

Beim Mandelöl zeigen sich ebenfalls grofse Verschiedenheiten sowohl im Erstarren des Öles, als auch in den auftretenden Färbungen, wie aus den Untersuchungen von Kremel und Hanauseck hervorgeht.

Nach der von Hager gegebenen Vorschrift untersuchte ich Gemische von Olivenöl mit Sesam-, Pfirsichkern- und Baumwollsamenöl, und liefsen sich 10 Proz. dieser Öle an den auftretenden rötlichen resp. braunen Färbungen ganz gut erkennen, während Erdnufsöl nicht nachgewiesen werden konnte.

Aus den gewonnenen Erfahrungen geht nun hervor, dafs die bei der Elaidinreaktion auftretenden Färbungen Aufschlufs geben können über etwaige Verfälschungen, namentlich des Olivenöles mit anderen Ölen, dagegen auf das mehr oder weniger schnellere oder langsamere Erstarren der Massen weniger Wert gelegt werden darf.

IV. Versuchsreihe.

Da die Fette, wie bekannt, aus Glycerinestern mit den Säuren der Fett- und Ölsäurereihe bestehen, untersuchte ich einige Öle auf ihren Gehalt an Glycerin, um vielleicht hierauf ein Prüfungsverfahren begründen zu können. Die Bestimmungen wurden in folgender Weise ausgeführt: 10 g Öl wurden mit einer alkoholischen Ätzkalilösung verseift und auf dem Wasserbade bis zur Verflüchtigung des Alkohols erwärmt. Hierauf zersetzte ich die in Wasser gelöste Seife mit verdünnter Schwefelsäure und kochte so lange, bis sich die ausgeschiedenen Ölsäuren als klare Schicht auf der Oberfläche angesammelt

hatten, filtrierte dann durch ein angefeuchtetes Filter, wusch mit warmem Wasser nach, bis die ablaufende Flüssigkeit keine saure Reaktion mehr zeigte, neutralisierte die überschüssige Schwefelsäure mit Ätzkali und dampfte im Wasserbade bis zur Trockne ab. Den fein zerriebenen Rückstand übergoſs ich in einem graduierten Cylinder mit 50 g einer Mischung von 3 Teilen Alkohol und 1 Teil Äther und schüttelte öfter um. Von dieser Flüssigkeit filtrierte ich 25 ccm in eine Platinschale und dampfte auf dem Wasserbade ab. Die Schale nebst Rückstand wurde unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen keine Gewichtsdifferenz mehr gaben. Nach der Wägung wurde eingeäschert und das Gewicht der Schale nebst Rückstand von dem Resultate der ersten Wägung abgezogen. Es ergab sich so für Olivenöl ein Gehalt von 9,4 Proz., für Arachisöl 10,05 Proz., für Mohnöl 8,76 Proz. und für Sesamöl 10,4 Proz. Glycerin. Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, zeigen die Öle auch hierin groſse Übereinstimmung.

V. Versuchsreihe.

Prüfung von Baumwollsamenöl auf Gehalt an festen Fettsäuren.

Da die wasserunlöslichen Fettsäuren des Baumwollsamenöles den höchsten Schmelzpunkt aller fetten Öle besitzen, erschien es wünschenswert, die Konstitution dieses Öles nochmals einer näheren Untersuchung zu unterziehen, um zu sehen, ob darin nicht eine höher schmelzende Fettsäure als Stearinsäure enthalten ist.

Aus 70 g Öl wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren die freien Fettsäuren hergestellt; ich löste dieselben in einem gleichen Volum Alkohol und stellte die Lösung 12 Stunden im Keller bei 15° C. hin. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich ein Brei fester Fettsäuren abgeschieden, der durch Abpressen von der im Alkohol gelösten Ölsäure getrennt, hierauf mit Alkohol ausgewaschen und schlieſslich auf Thontafeln getrocknet wurde. Die so erhaltene Masse löste ich in so viel Alkohol, daſs bei Zimmertemperatur keine Ausscheidung erfolgte, und versetzte die auf dem Wasserbade erwärmte Lösung mit einer geringen Menge in Alkohol gelöster essigsaurer Magnesia. Nach dem vollständigen Absetzen des Niederschlags wurde derselbe abfiltriert, in dem Filtrat die geringe Menge freier Essigsäure mit Ammoniak abgestumpft und wieder etwas essigsaure Magnesialösung zugefügt. Der abermals ent-

standene Niederschlag wurde wieder abfiltriert und mit der Flüssigkeit, wie oben beschrieben, verfahren. Da jetzt keine Ausscheidung mehr erfolgte, dampfte ich ein Drittel des Alkohols ab und fügte eine weingeistige Lösung von essigsaurem Baryum hinzu; hierdurch erhielt ich nochmals zwei Fällungen. Sämtliche erhaltenen Niederschläge wurden einzeln mit Alkohol ausgewaschen und unter dem Exsiccator getrocknet. Die so erhaltenen Salze wurden dann verbrannt, um ihren Gehalt an Magnesiumoxyd resp. Baryumcarbonat festzustellen.

Die von den festen Fettsäuren getrennte Flüssigkeit dampfte ich zur Hälfte ein und stellte sie dann 24 Stunden hin. Nach dieser Zeit hatten sich auf dem Boden des Gefäfses kleine büschelförmige Krystallgruppen abgeschieden; dieselben wurden durch Filtration beseitigt, mit Spiritus nachgewaschen und dann aus heifsem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltene Säure schmolz bei 60° C. Die Magnesium- resp. Baryumbestimmungen lieferten folgende Resultate:

I. Fällung.

6,85 Proz. } MgO { für stearinsaures Magnesium
6,84 „ } { berechnet 6,79 Proz.

II. Fällung.

7,35 Proz. } MgO { für palmitinsaures Magnesium
7,38 „ } { berechnet 7,49 Proz.

III. Fällung.

27,05 Proz. $BaCO_3$; für palmitinsaures Baryum 30,44 Proz.,
für stearinsaures „ 28,02 „

berechnet. Ein mit verdünnter Schwefelsäure erhaltener Auszug des kohlensauren Baryums trübte sich auf Zusatz von Chlorammonium, Ammoniak und phosphorsaurem Natrium; es hatte also kein reines Baryumsalz vorgelegen.

IV. Fällung.

30,38 Proz. $BaCO_3$: für palmitinsaures Baryum berechnet
30,44 Proz. $BaCO_3$.

In diesem Salze liefs sich Magnesium nicht nachweisen.

Im Baumwollsamenöl sind somit von festen Fettsäuren nur Stearin- und Palmitinsäure nachgewiesen.

VI. Versuchsreihe.

Hübl'sche Jodadditionsmethode.

Da fast alle Fette Glieder drei verschiedener Gruppen von Säuren enthalten:

1. Glieder der Essigsäurereihe (Arachin-, Palmitin-, Stearinsäure),
2. solche aus ungesättigten Säuren der Reihe der Acrylsäure (Ölsäure),
3. von der Gruppe der Leinölsäure,

und sich die verschiedenen Gruppen dieser Säureklassen sehr verschieden verhalten bei der Aufnahme von Jod, indem die erste Reihe bei gewöhnlicher Temperatur kein Haloid addirt, die beiden anderen Klassen aber leicht zwei resp. vier Atome Jod aufnehmen, so hat Hübl auf dieses Verhalten eine Prüfung der festen Fette und Öle begründet. Da Jod bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr träge auf dieselben einwirkt, verwendet Hübl eine alkoholische Quecksilber-Jodlösung. Dieses neue Verfahren mufste um so mehr mit Freuden begrüfst werden, als es bis dahin an einer auf die chemische Konstitution der fetten Öle gestützten Methode zur quantitativen Nachweisung der Verfälschungen des Olivenöles und des Mandelöles fehlte. In letzter Zeit ist dieses Verfahren auch häufig angewendet worden, es stimmen jedoch die von den einzelnen Experimentatoren gemachten Angaben über den Werth desselben nicht überein. Es schien daher wünschenswert, die Jodadditionsmethode nochmals einer genauen Prüfung zu unterziehen, um zu sehen, ob dieselbe geeignet ist, über die Verfälschungen der fetten Öle Aufschlufs zu geben. In nachstehender Tabelle führe ich die Zahlen auf, welche ich bei der Untersuchung sowohl reiner Öle als auch der Mischungen von Oliven-, Mandel- und Mohnöl mit anderen Ölen erhalten habe.

Reine Öle.

	Jodzahl
Olivenöl, Gehe & Co.	80,6
„ Florenz	81,5
„ 10 verschiedene Sorten, aus Apotheken bezogen	81,4—84,2
Mandelöl, Gehe & Co.	98
„ 4 verschiedene Sorten, aus Apotheken bezogen	97,9—98,8
Pfirsichkernöl	106,8

Reine Öle.	Jodzahl
Rüböl	106,2
Sesamöl, Gehe & Co.	110,2
„ levantinisches (Mannheimer Ölfabrik)	108,4
„ ostindisches (Mannheimer Ölfabrik)	111,9
„ Florenz	106,9
„ Kollmar, Besigheim	110,8
Erdnufsöl, Gehe & Co.	98,5
„ ostindisches (Mannheimer Ölfabrik)	103,4
„ afrikanisches (Mannheimer Ölfabrik)	98,15
„ Florenz	89,8
Kronentafelöl A	97,2
„ AA	96,1
Baumwollsamenöl, Gehe & Co.	108,8
„ Mannheimer Ölfabrik	114,6
„ Florenz	108,8
Nufsöl	143,3
Mohnöl, Gehe & Co.	141,3
„ 3 Sorten aus Apotheken	139,2—141
„ ostindisches (Kollmar, Besigheim)	139,8
„ türkisches (Kollmar, Besigheim)	139,6
Leinöl	169
Ricinusöl	84,3

Ölgemische.	Jodzahl
Olivenöl mit 5 Proz. Sesamöl	81,6
„ „ 10 „ „	82,8
„ „ 20 „ „	86,6
„ „ 40 „ „	93,45
„ „ 5 „ Pfirsichkernöl	81,7
„ „ 10 „ „	82,5
„ „ 20 „ „	86,2
„ „ 5 „ Cottonöl	81,65
„ „ 10 „ „	82,7
„ „ 20 „ „	86,5
Olivenöl	83,3
„ mit 10 Proz. Erdnufsöl	85,0
„ „ 20 „ „	87,5

Ölgemische.					Jodzahl
Olivenöl	mit	5	Proz.	Sesamöl	84,3
„	„	5	„	Sesamöl }	85,6
„	„	5	„	Cottonöl }	
„	„	10	„	Sesamöl }	88,75
„	„	10	„	Cottonöl }	
„	„	5	„	Pfirsichkernöl }	85,5
„	„	5	„	Erdnufsöl }	
„	„	10	„	Erdnufsöl }	88,4
„	„	10	„	Pfirsichkernöl }	
„	„	5	„	Mohnöl	86,5
„	„	10	„	„	89,8
„	„	20	„	„	93,4
Mohnöl					141,3
„	mit	5	Proz.	Sesamöl	140,1
„	„	15	„	„	137,5
„	„	5	„	Erdnufsöl	140,3
„	„	15	„	„	138,7
„	„	10	„	Cottonöl	139
„	„	20	„	„	136,2
Mandelöl	„	5	„	Sesamöl	99
„	„	10	„	„	100,1
„	„	20	„	„	103.

Bei diesen Untersuchungen wurden immer zwei Proben desselben Öles titriert und von den erhaltenen Resultaten, die zwischen 0,2 bis 0,4 Proz. differierten, das Mittel genommen. Die Ausführung der Untersuchungen geschah genau nach der von Hübl angegebenen Vorschrift, und wurde namentlich für einen Jodüberschufs Sorge getragen, da sich sonst, wie schon Hübl selbst und Benedict angeben, leicht Differenzen von 5 bis 10 Proz. für ein und dasselbe Öl ergeben.

Als Zeitdauer der Einwirkung der Jodlösung auf die Öle wurden gewöhnlich 2 Stunden genommen, doch zeigten sich auch nach der Einwirkung von 6 bis 10 Stunden keine Unterschiede bei Ermittelung der Jodzahl; läfst man die Jodlösung längere Zeit einwirken, so mufs die Einstellung derselben unmittelbar vor dem Zurücktitrieren mit Natriumthiosulfatlösung geschehen. Ein Nachteil der Methode besteht leider in der vom Verfasser schon selbst angegebenen leichten Zersetzbarkeit der alko-

holischen Jodlösung, deren Titer bei jeder Versuchsreihe wieder bestimmt werden mufs. Um übereinstimmende Resultate zu bekommen, ist es aber unbedingt notwendig, die zu benutzenden Büretten genau gegen einander zu vergleichen und vor dem Verdünnen des Gemisches mit Wasser eine genügende Menge Jodkaliumlösung zuzufügen und kräftig durchzuschütteln, denn wenn sich beim Vermischen mit Wasser kleine rote Krystallblättchen, vielleicht eine Doppelverbindung von HgJ_2 und $HgCl_2$, abscheiden, so ist der Versuch als mifslungen zu betrachten, da bei der folgenden Titration mit Natriumthiosulfatlösung nur eine langsame und unvollständige Entfärbung der Flüssigkeit eintritt. Die Konzentration der Jodlösung ist ohne Einflufs auf das Resultat der Untersuchung, es kommt nur darauf an, wie auch Hübl schon angibt, dafs ein genügender Überschufs von Jod vorhanden ist. Von einer vier Wochen alten Jodlösung entsprachen 10 ccm 11,5 ccm $^1/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung, anfangs war das Verhältnis 10 : 19,3 gewesen. Verschiedene Öle, Oliven-, Baumwollsamen-, Sesamöl, von jedem etwa 0,2 bis 0,25, deren Jodzahl mit 25 bis 30 ccm dieser Lösung bestimmt wurde, ergaben dieselben Resultate mit einer stärkeren Lösung, von der 10 ccm = 19,1 ccm Natriumthiosulfat waren.

	Schwächere Jodlösung:	Stärkere Jodlösung:
Olivenöl	81,6	81,5
Cottonöl	108,4	108,3
Sesamöl	106,9	106,9

Die verschiedenen Jodzahlen, die von Schweifsinger für ein und dasselbe Leinöl, zwischen 142,9 und 172,8 schwankend, gefunden wurden, sind jedenfalls auf einen zu geringen Jodüberschufs zurückzuführen.

Vergleichen wir nun die bis jetzt veröffentlichten Jodzahlen der verschiedenen Öle, so ergeben sich bei den einzelnen ziemlich bedeutende Unterschiede.

	Niedrigste Jodzahl:	Höchste Jodzahl:	Differenz:
Leinöl	155,2	181,0	25,8
Hanföl	143,0	157,5	14,5
Nufsöl	142,0	145,7	3,7
Mohnöl	134,0	141,4	7,4
Sesamöl	102,7	111,9	8,2
Cottonöl	105,0	114,0	9,0

	Niedrigste Jodzahl:	Höchste Jodzahl:	Differenz:
Arachisöl	87,4	105,0	17,6
Rüböl	97,0	106,2	9,2
Aprikosenkernöl .	99,0	102,0	3,0
Mandelöl	97,5	98,9	1,4
Olivenöl	80,2	84,5	4,3

Beim Mandel- und Olivenöl zeigen sich noch ziemlich geringe Differenzen, was um so besser ist, als es uns hierdurch gelingt, leichter Verfälschungen, namentlich beim Olivenöl, nachzuweisen; leider zeigen einige Erdnufsöle, die ja häufig zur Verfälschung des Olivenöles benutzt werden, bedeutende Differenzen in ihren Jodzahlen. Für Olivenöl, von dem die meisten Handelssorten untersucht sind, können als Grenzzahlen 80,2 und 85 festgesetzt werden, und dürfte ein solches, bei welchem die Jodzahl über 85 hinausgeht, als mit anderen Ölen verfälscht zu betrachten sein.

Zu den Mischungen mit Sesam-, Pfirsichkern- und Cottonöl benutzte ich ein Olivenöl mit der Jodzahl von 80,6, während bei den anderen Gemischen ein solches mit der Jodzahl 83,3 verwendet wurde.

Wie aus den Untersuchungen der Ölgemische hervorgeht, gelingt es bei einem Oliven- und auch Mandelöl, deren Jodzahlen bekannt sind, schon einen Zusatz von 5 Proz. Sesam-, Baumwollsamen- oder Erdnufsöl (Jodzahl 98,5) nachzuweisen, da hierdurch die Jodzahl um etwa 1 steigt. Haben wir jedoch ein Olivenöl, von dem dieselbe nicht bekannt ist, so wird es unter Umständen nicht möglich sein, einen Zusatz bis zu 20 Proz. obiger Öle nachzuweisen, da bei einem Olivenöle, welches in reinem Zustande die Zahl 80,6 zeigt, bei einer Vermischung mit 15 Proz. Sesam-, Baumwollsamen-, Pfirsichkernöl oder überhaupt mit einem Öle, dessen Jodzahl zwischen 101 bis 105 liegt, dieselbe sich erst etwa auf 84,5 erhöht, und die äufserste Grenzzahl für Olivenöl zu 85 angenommen werden mufs; hätte das reine Olivenöl aber die Jodzahl 84 resp. 84,5 gehabt, so würde eine Verfälschung mit 5 bis 10 Proz. obiger Öle sicher nachgewiesen werden können.

Bei den Gemischen mit Erdnufsöl und den Doppelgemischen mit Sesam-, Baumwollsamenöl etc. liegen die Verhältnisse in unserem Falle günstiger, als ein Olivenöl mit der Jodzahl 83,3 zur Verwendung gelangte, hier genügen schon 10 Proz. der betreffenden Öle, um die Jodzahl über 85 zu steigern. Liegen Verfälschungen mit trocknenden

Ölen vor, deren Jodzahl über 140 liegt, so gelingt es leicht, bei einem Olivenöl mit niedriger Jodzahl dieselben schon in geringen Mengen nachzuweisen, da eine Beimischung von 5 bis 10 Proz. dieser Öle die Jodzahl des Olivenöles über 85 steigert.

Aus diesen Untersuchungen geht nun hervor, dafs uns die Hübl'sche Jodadditionsmethode, wenn dieselbe genau nach der vom Verfasser angegebenen Vorschrift ausgeführt wird, unter Umständen gute Dienste leistet, sowohl zur Erkennung der Öle, als auch zum Nachweis von Verfälschungen mit anderen, namentlich beim Olivenöl. Einen sicheren Schlufs auf die Quantität der beigemischten Öle zu ziehen, ist jedoch, wie aus den obigen Betrachtungen hervorgeht, nicht möglich. Ergibt sich beim Olivenöl eine über 85 steigende Jodzahl, so können wir dasselbe nach den jetzigen Erfahrungen als verfälscht betrachten; finden wir aber eine unter 85 liegende Zahl, so ist es immer noch nötig, andere Mittel heranzuziehen, z. B. Schmelzpunktbestimmung der wasserunlöslichen Fettsäuren und weitere Reaktionen, um uns von der Reinheit des vorliegenden Öles zu überzeugen. Aus den mitgeteilten Versuchsresultaten geht nun hervor, dafs es eine einfache, zur Erkennung aller Verfälschungen des Oliven- und Mandelöles brauchbare Methode zunächst nicht gibt, weil auch die reinen Öle zu grofse Unterschiede unter einander aufweisen, und daher zur Prüfung derselben unter Umständen mehrere Untersuchungsverfahren eingeschlagen werden müssen, um über ihre Reinheit Gewifsheit zu erlangen.

Als Resultat der im obigen mitgeteilten kritischen Studien darf festgestellt werden, dafs sich bei der Erkennung der Verfälschungen in fetten Ölen folgende Arbeiten empfehlen:

1. Die Ermittelung der Schmelzpunkte der nach der Verseifung durch Salz- oder verdünnte Schwefelsäure ausgeschiedenen, in Wasser unlöslichen Säuregemische.

Bei reinem Olivenöl schwanken die Endpunkte des Schmelzens zwischen 24 und 29° C.

Ergibt die Untersuchung der Fettsäurengemische einen über 29° C. liegenden Schmelzpunkt, so können wir sicher annehmen, dafs eine Verfälschung mit Baumwollsamenöl vorliegt; ist der Schmelzpunkt unter 24° C. gelegen, so können event. Beimengungen von Leinöl, Ricinusöl oder Mohnöl vorhanden sein.

2. Sesamöl läfst sich im Oliven- und Mandelöl leicht an den Färbungen erkennen, welche eintreten, wenn die Öle mit Salpeter-

säure und Schwefelsäure, mit einer Zucker enthaltenden Salzsäure oder mit Salpetersäure allein vermischt werden. Cottonöl wird durch die Färbungen nachgewiesen, welche beim Vermischen der Öle mit Salpetersäure oder mit einer konzentrierten Lösung von Antimonchlorür entstehen. Cruciferenöle können an der Reduktion einer weingeistigen Silbernitratlösung erkannt werden. Erdnufsöl läfst sich durch Farbenreaktionen mit Säuren nicht nachweisen.

3. Die Färbungen, welche bei der Elaidinreaktion auftreten, geben Aufschlufs über die Anwesenheit von Cotton-, Sesam- und Pfirsichkernöl im Olivenöl; auf das mehr oder wenigere, schnellere oder langsamere Erstarren der Öle ist weniger Gewicht zu legen.

4. Die verschiedene Löslichkeit der nach der Verseifung mit Säuren ausgeschiedenen Ölsäure- oder Fettsäuregemische in 90proz. Alkohol kann die Anwesenheit von Baumwollsamen- und Erdnufsöl im Olivenöl und Mandelöl beweisen, indem die Lösungen der Fett- und Ölsäuren jener Öle in Alkohol (siehe oben) bei 15° C. erstarren resp. sich trüben, während diejenigen der letzteren klar bleiben.

5. Die Bestimmung der „Jodzahl" der Öle nach der Hübl'schen Jodadditionsmethode. Als Grenzzahlen sind nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen für reines Olivenöl 80,2 bis 85 festzusetzen; ergibt sich bei der Prüfung eine über 85 steigende Jodzahl, so ist das Olivenöl als verfälscht zu betrachten; findet sich aber eine solche zwischen 80,2 und 85 liegend, so sind noch andere Prüfungsverfahren anzuwenden.

Chemische Eigenschaften und Arzeneiwirkung.

Von Dr. Joseph Klein, Privatdocent in Darmstadt.[1]

Sonderbar ist es: Irrtum wird Wahrheit, kann man manchmal sagen, wenn man den Lauf der Dinge verfolgt. Dieselbe Lehre von der Metallverwandlungskunst, welche man einst so lächerlich fand und so sehr verspottete, ist neu erstanden und begründet worden durch jene geistreiche Interpretation der Genesis der Elemente, die man das periodische

[1]) Nach einer in der pharmaceutischen Sektion auf der Naturforscherversammlung in Köln gehaltenen Rede.

Gesetz derselben nennt. Dieselben Wissenschaften, Chemie und Medizin, welche, innig verknüpft in ihrer Anlage, einst der Notwendigkeit unterlagen, sich von einander zu trennen, sind zurückgekehrt zu engem Verband. Der Fortschritt der Chemie bedeutete den Fortschritt der Medizin nicht minder wie der Fortschritt irgend einer anderen Naturwissenschaft, welche von Einflufs war. Gab es ein Zeitalter der medizinisch-chemischen Richtung, so sehen wir an dieser Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, dafs nunmehr die Medizin in eine naturwissenschaftliche Richtung getreten ist.

Die Erkenntnis, dafs es keine besondere Chemie der Pflanzen- und Tiersubstanzen und keinen begründeten Unterschied zwischen unorganischen und organischen Verbindungen gebe, dafs es gelinge, die durch die vermeintliche Lebenskraft erzeugten Produkte in unseren Laboratorien künstlich aus anderen und schliefslich aus eminent anorganischen Stoffen zu bereiten, mufste dazu führen, auch die Vorgänge des Lebens von den einfachsten Gesetzen der Materie abzuleiten. War das wirklich der Fall, dafs der gesamte tierische Stoffwechsel nur allein durch chemische und physikalische Gesetze begründet werde, dann mufsten auch weiter dieselben Theorien, die sich als Folge der Verallgemeinerung des Gefundenen für die Chemie ergaben, unmittelbar auf den Chemismus in dem menschlichen Körper übertragbar sein. Die heutige Arzeneimittel- und Giftlehre zeigt die Berechtigung dieser Übertragung.

„Die Thätigkeit des Chemikers ist das gerade Gegenteil von der Thätigkeit der Natur; er verbrennt, zerstört, analysiert; die Lebenskraft allein wirkt synthetisch, sie richtet das durch die chemischen Kräfte zerstörte Gebäude wieder auf.“ So schrieb Gerhardt noch.[1]) „Wenn wir aber auch in Zukunft mehrere solcher Produkte aus rein unorganischen Materien und von einer mit den organischen Produkten analogen Zusammensetzung entdecken sollten, so ist doch diese unvollständige Nachahmung immer zu unbedeutend, als dafs wir jemals hoffen dürften, organische Stoffe künstlich hervorzubringen und, wie es in den meisten Fällen in der unorganischen Natur gelingt, die Analyse durch die Synthese zu bestätigen.“ So waren die Worte Berzelius', als Wöhler es gelungen war, aus dem cyansauren Ammonium den Harnstoff zu bereiten.[2]) So schwer hielt es, sich von den alten Anschauungen

---

[1]) Comptes rend. 15, p. 498.
[2]) Berzelius, Lehrbuch VI, p. 27.

loszusagen, dafs die sogenannten organischen Verbindungen im Gegensatz zu den unorganischen durch ein unbekanntes geheimnisvolles Etwas, was man Lebenskraft nannte, allein gebildet werden könnten. Nur die unorganischen Verbindungen zu bereiten gelang; die organischen in verschiedenster Art umzuwandeln und ihre chemische Zusammensetzung durch Analyse zu ermitteln, erschien als einzige Möglichkeit. Der Harnstoff stand aber auf der äufsersten Grenze zwischen organischer und unorganischer Zusammensetzung.

Welcher Unterschied ist in den Ideen der damaligen und der heutigen Zeit! Fast überreich, möchte man sagen, ist die Litteratur der organischen Verbindungen. In rascher, aber auch in methodischer Folge sind sie erstanden; fruchtbare Gedanken haben sie geschaffen und fruchtbare Gedanken sind wieder ihr Grund. Die Synthese der Kohlenstoffverbindungen hat bewiesen, dafs die Metamorphose eines jeden Stoffes durch die gleiche Kraft hervorgerufen wird. In der Erkenntnis dieses Gesetzes und seiner Anwendung liegt auch das letzte Ziel der experimentellen Chemie: die Körper, welche die Natur liefert, wieder neu zu bereiten und den einen Urstoff, von dem alles Materielle nur Erscheinungsform ist, aufzusuchen. Einheit der Kraft und Einheit des Stoffs sind ja die Vorstellungen der heutigen Naturforschung.

Jedoch wenn auch die Erkenntnis des menschlichen Geistes war, dafs die wenigen Stoffe, aus denen Tier und Pflanze Nahrung nehmen, unter dem Einflufs rein chemischer Kräfte sich zu komplexeren Verbindungen vereinigen oder sich spalten, oder die komplexeren Verbindungen durch Spaltung in die einfacheren übergehen, dafs also gleichsam Tier und Pflanze nichts anderes ist, als ein chemisches Laboratorium für sich, so ist doch ein ungelöstes Rätsel, was die letzte Ursache aller derjenigen Erscheinungen ist, die man Leben nennt. Was verursacht die Bildung der Zelle, jenes Leben bringenden Elementes, aus dem einfachsten Stoff? Wie kommt es, dafs die leblose Materie die Kraft der Atmung erhält, und was sind die Bedingungen, unter denen die lebende Materie leblos wird? Dieses zu erklären überlassen wir der Physiologie und einer zukünftigen Zeit. Weil daher vom Standpunkte der Chemie allein der Kreislauf des Stoffes im lebenden Körper nicht zu verstehen ist, so ist auch von den Lehren der Chemie nicht zu erwarten, dafs sie allein uns einmal Aufschlufs geben werden, wie die Funktionen und Erscheinungen des kranken Organismus zum normalen verändert werden

können. Die physiologische Richtung hält man in der Medizin als die allein naturgemäfse und mafsgebend bleibende.[1])

Durch diesen Satz ist auch mir die Grenze gegeben, bis zu der ich zu reden habe.

Die Beziehung zwischen chemischen Eigenschaften und Arzeneiwirkung, den Einflufs der Fortschritte in der Kenntnis der chemischen Zusammensetzung bisher gebräuchlicher Arzeneimittel und die aus dieser Kenntnis sich ergebenden Spekulationen über die Wirkung neuer Stoffe resp. die durch die Kenntnis hervorgerufene Betrachtung über die Beziehung zwischen chemisch einander nahestehenden Verbindungen und ihrer Wirkung will ich besprechen. Wie die Veränderungen aber unter der Einwirkung der Arzeneistoffe in den Funktionen und Organen vor sich gehen, zu erörtern, liegt natürlich nicht in meiner Absicht.[2]) Dafs ich es überhaupt unternommen habe, über chemische Eigenschaften und Arzeneiwirkung zu sprechen, hoffe ich dadurch genügend rechtfertigen zu können, dafs in unserer Zeit so eifrig nach neuen Arzeneistoffen gesucht wird, dafs seit den letzten Jahren die Anzahl neuer Arzeneistoffe so gewachsen ist und dafs, soviel mir bekannt ist, bis jetzt noch nicht eine einheitliche Betrachtung über die Beziehung zwischen chemischen Eigenschaften und Arzeneiwirkungen angestellt wurde.[3]) Darum glaube ich, dafs es auch einmal gestattet sein darf, einer gelehrten Versammlung teilweise Bekanntes in einem geschlossenen Ganzen vorzutragen, wenn es sich bisher zerstreut in der Litteratur vorfand. —

Wenn wir die Wirkung der verschiedensten Arzeneistoffe untereinander vergleichen, so ergibt sich alsbald, dafs auch solche Körper, welche in der chemischen Klassifikation weit auseinander stehen, ähnliche arzeneiliche Wirkung äufsern können. Gewisse Metallverbindungen zeigen hierin Analoges mit gewissen organischen Substanzen. Aus der

---

[1]) „So wenig es eine exklusiv pathologisch-anatomische Richtung in der Medizin geben kann, so wenig ist fernerhin eine physikalische oder chemische Richtung möglich; nur eine wird die naturgemäfse, mafsgebende bleiben, die physiologische“. Leube: Über die Bedeutung der Chemie in der Medizin. Berlin, Hirschwald, 1884.

[2]) Hierüber vergl. Schulz: Zur Lehre von der Arzeneiwirkung, Virchow's Archiv 1887, p. 423.

[3]) Herr Dr. de Vrij sagte, dafs (wo?) eine englische Abhandlung oder Broschüre über jenen Gegenstand erschienen sei. Wer sich mit litterarischen Arbeiten beschäftigt, kennt die Schwierigkeit des Sammelns der gesamten Litteratur.

chemischen Eigenschaft als solcher einen Rückschlufs auf Wirksamkeit zu ziehen, ist daher unmöglich. Wenn wir ferner betrachten die grofse Giftigkeit des gelben Phosphors gegenüber der Ungiftigkeit der roten Modifikation, die Eigentümlichkeit der Orthooxybenzoësäure, Salicylsäure, $C_6H_4(OH)COOH$, antiseptisch zu wirken, gegenüber dem Verhalten der Paraoxybenzoësäure, welche gerade wie die Salicylsäure durch Einführung der Elemente der Kohlensäure in das Phenol entsteht,[1]) und wie sie auch unter der Einwirkung der Hitze Kohlensäure abspaltet und wieder Phenol regeneriert, dagegen die antiseptische Wirkung der Salicylsäure nicht besitzt, so gelangen wir wieder zum Schlusse, dafs die Anordnung der Atome in der Molekel mit von Einflufs auf die Arzeneiwirkung sein mufs. Roter und gelber Phosphor zeigen zwar in ihrem Verhalten gegenüber den auf sie wirkenden Agentien verschieden grofse Energie; aber doch im Grunde genommen ist die chemische Eigenschaft beider die gleiche, ebenso wie Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure gleiches Verhalten unter dem erwähnten Einflufs zeigen. Die Giftigkeit des gelben Phosphors läfst sich wohl durch die grofse Energie erklären; der Unterschied zwischen beiden Oxybenzoësäuren bleibt aber noch unerklärt. Wenn wir schliefslich bedenken, dafs der jüngeren Zeit die Beobachtung angehört, dafs die Infektionskrankheiten durch gewisse kleinste organische Gebilde, Mikroorganismen, hervorgerufen werden, die durch ihren eigenen Lebensprozefs die schädlichen Umwandlungsprodukte liefern, welche wieder zum Teil nur genauer bekannt sind, dann möchten wir aber lieber sagen: Nicht allein unsere jetzigen Kenntnisse reichen nicht aus, über die Beziehung zwischen chemischer Eigenschaft und Arzeneiwirkung ein Urteil sich zu bilden, sondern ein solches ist in unserer Zeit darum noch verfrüht, weil die eigentliche Ursache der einzelnen Krankheiten noch nicht vollständig erkannt worden ist. Und doch hat die Geschichte einer ganzen Reihe neuester Arzeneimittel gezeigt, dafs sie nicht auf dem Wege reiner Empirie, sondern durch theoretische Betrachtungen an ihrem chemischen Verhalten aufserhalb des Organismus oder durch ihre chemische Beziehung zu anderen bekannten aufgefunden sind. Ob das wirkliche Verhalten der Voraussetzung stets entsprach, ist vor der Hand gleichgiltig, wenn nur der Erfolg errungen war. Die Einführung

---

[1]) Bei der Einwirkung der Kohlensäure auf Phenolkalium bei 170 bis 200° entsteht unter Abspaltung von Phenol basisch paraoxybenzoësaures Kalium; läfst man die Kohlensäure aber nur bei 135 bis 140° einwirken, so entsteht Salicylsäure und keine Paraoxybenzoësäure.

des Chloralhydrats und des Antipyrins zeigt z. B., dafs auch eine irrige Hypothese von glänzendem Erfolg gekrönt sein kann. Endlich auch neigen die Pharmakologen zu der Ansicht, dafs die Einteilung der Arzeneimittel nach ihrer chemischen Konstitution die einzige wissenschaftliche sei, dafs die chemische Konstitution mafsgebend für die physiologische Wirkung ist und dafs alle chemisch einander nahestehenden Körper auch eine gleichartige physiologische Wirkung haben.[1]) Wann auf Grund der chemischen Eigenschaften bis ins Detail die chemische Klassifikation der Arzeneimittel durchgeführt werden kann, läfst sich voraussehen; es wird vielleicht an dem Tage sein, wo man in der physiologischen Chemie das letzte Affinitätsgesetz erkannt hat und wo die Medizin als Experimentalwissenschaft aufhört, eine induktive zu sein. Das ist ja der Unterschied zwischen deduktiver und induktiver Wissenschaft, dafs bei der letzteren nicht immer Erfahrung mit Theorie und Theorie mit Erfolg übereinstimmt. Aus diesem Grunde will ich auch zunächst

Über die Bedeutung der chemischen Theorien für die Erklärung der Wirkung der chemischen Arzeneien

reden.

Schon erwähnte ich, dafs die Geschichte einer Reihe neuer Arzeneimittel zeige, dafs theoretische Betrachtungen an ihrem chemischen Verhalten aufserhalb des Organismus oder dafs die chemische Beziehung zu anderen bekannten Stoffen der Anlafs waren, dieselben zu versuchen und zu verwerten, wenn die Erfolge günstig ausfielen.

Die bekannte Eigenschaft des Chloralhydrats, unter dem Einflufs der ätzenden Alkalien sich unter Bildung von Chloroform und ameisensaurem Kalium zu zersetzen:

$$CCl_3 . CH{<}^{H}_{O} + KOH = CCl_3H + HCOOK,$$

eine Eigenschaft, die auch zur fabrikmäfsigen Bereitung des Chloroforms benutzt wird und sich ferner zur Wertbestimmung des Präparats verwerten läfst, war die Ursache, dasselbe als Medikament zu verwenden. Es sollte, so war die Folgerung, das alkalische Blut dieselben Zersetzungsprodukte liefern wie Kali- oder Natronlauge, und da die Wirkung des Chloroforms bekannt war, mufste das Chloralhydrat den gewünschten

[1]) Nothnagel und Rofsbach, Handb. der Arzeneimittellehre, p. 5.

Erfolg besitzen.[1]) Nun zeigte sich auch, dafs das Chloralhydrat wirksam ist, aber nicht in Folge der Chloroformbildung. Es findet sich in dem Blute das Chloralhydrat unzersetzt vor und läfst sich aus demselben bei Chloralvergiftung isolieren behufs chemischen Nachweises. Dafs zur Zersetzung des Chloralhydrats sehr viel Alkali nötig ist, ergibt sich daraus, dafs bei der Bestimmung des Chloralhydrats mit Normalalkalilauge erst dann Trübung und Chloroformausscheidung eintritt, wenn zur Lösung desselben ein gewisses Minimum Lauge zugesetzt ist. Die Flüssigkeit reagiert schon alkalisch, wenn auch eine nicht hinreichende Menge Lauge zugegeben war. Aus diesem Grunde wird bei der Chloralbestimmung bedeutend mehr Lauge auch zugegeben, als theoretisch zur Zersetzung nötig ist.

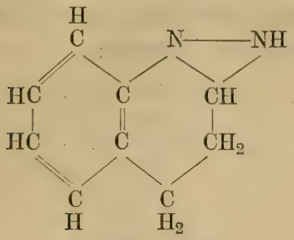
Das Studium der chemischen Konstitution des Chinins hatte zur Folge, dafs eine Anzahl Chinolinderivate auf ihre fieberwidrige Wirksamkeit geprüft wurde. Man hatte gefunden, dafs das Chinolin die Muttersubstanz des Chinins sei. Darum lag, weil es sich um ein so wertvolles Mittel handelt, der Gedanke nahe, dafs zwischen Chinolin und Chinin Zwischenstufen existieren müfsten, welche als Medikamente gerade wie das Chinin sich benutzen liefsen. Auch das Chinolin selbst wurde ob seiner Brauchbarkeit untersucht. An dieses schlofs sich an die Untersuchung mehrerer Derivate des Hydrochinolins, welches als typischer Kern des Chinins ebenfalls auf Grund der chemischen Untersuchungen anzunehmen war. Die Frucht der chemischen und medizinischen Forschung war zunächst die Entdeckung des Kairolins, d. i. Chinolinmethylhydrür, des Kairins A und des Kairins M. Ersteres ist das später ausschliefslich im Handel befindliche Hydrooxyäthylchinolin, während das Kairin M das zuerst geprüfte Hydrooxymethylchinolin repräsentiert. Das Hauptresultat mufste aber offenbar sein, dafs diejenigen hydrierten Chinolinderivate die Fähigkeit besitzen, die fieberhafte Temperatur zur Norm zurückzuführen, deren Stickstoffatom mit dem Kohlenstoff einer Methylgruppe oder eines anderen Alkoholradikals verbunden ist.[2])

Kurze Zeit nach der Auffindung der erwähnten Antipyretica erschien das Antipyrin, welches bis jetzt neben dem Chinin unter den fieberwidrigen Basen den ersten Rang einnimmt. Auch das Antipyrin konnte als Abkömmling eines hydrirten Chinolins aufgefafst werden;

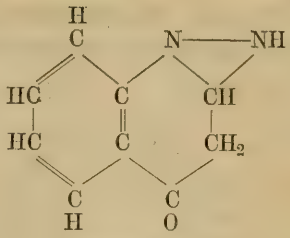
---

[1]) Liebreich, Das Chloral, Berl. klin. Wochenschr. 1869, p. 325.
[2]) Fihlene, Berl. klin. Wochenschr. 1882, p. 681.

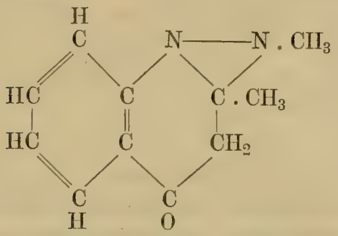
darum gerade und wegen seiner leichten Löslichkeit wurde es versucht. Es war Dimethyloxychinizin, eine Verbindung, worin ebenfalls eine Methylgruppe am Stickstoff gebunden war.



Chinizin.



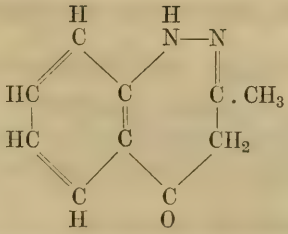
Oxychinizin.



Dimethyloxychinizin.

Erlassen Sie mir die nähere Besprechung des Kairolins A und des Thallins; auch letzteres leitete sich vom Chinolinhydrür ab. Soviel hatte also das Studium des Chinins schon zu Wege gebracht.

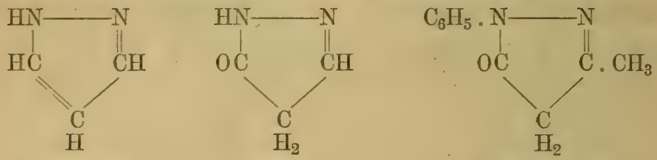
Als durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetessigäther das Methyloxychinizin erhalten worden war, welches bei der Methylirung das Antipyrin lieferte,[1] war es eine Zeit lang noch zweifelhaft, ob dem Methyloxychinizin die Strukturformel zukomme, die man später schrieb, oder eine andere:



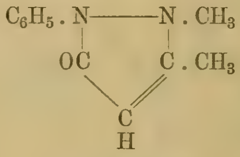
infolgedessen auch das Antipyrin eine andere Formel erhalten hätte. Heute ist der Name Chinizinderivate ganz aus der Nomenklatur

[1]) K n o r r, Berl. Ber. 1884, 17, p. 546.

geschwunden. Was man vor einem Jahre noch Dimethyloxychinizin nannte, nennt man nunmehr Phenyldimethylpyrazolon;[1]) das Antipyrin faſst man als ein Derivat des hypothetischen Pyrazols resp. seiner Oxyverbindung des Pyrazolons auf und steht nach dieser Definition in keinem genetischen Zusammenhang mit dem Chinolin:



Pyrazol. Pyrazolon. Phenylmethylpyrazolon.



Antipyrin.[2])

Darin gleicht somit die Entdeckung des Antipyrins der des Chloralhydrats; beide Entdeckungen waren die glänzenden und gewünschten Resultate irriger Voraussetzungen.

Wenn auch in Wirklichkeit Chinolin, Kairin, Kairolin und Thallin als Fiebermittel angewendet werden konnten, so glaube ich doch hier, daſs die Folgerung etwas früh war, daſs, da das Chinolin die Muttersubstanz des Chinins war, ersteres so verändert werden müsse, daſs die neuen Produkte der Wirkung des Chinins gleichkämen. Denn die teils sich widersprechenden früheren Angaben und die neuesten Untersuchungen zeigen, daſs auch heute noch viel zu wenig über

Die Konstitution des Chinins

bekannt ist.

Aus den Untersuchungen über die Einwirkung der Salzsäure und Bromwasserstoffsäure auf Chinin, Cinchonidin und Cinchonin, wobei halogenhaltige Verbindungen erhalten worden waren, aus der Thatsache, daſs die Acetylverbindungen des Chinins und Cinchonidins nicht mehr das

---

[1]) Annalen d. Chemie 238, p. 160, 203.

[2]) Es wird angenommen, daſs bei der Einwirkung von Methyljodid auf Phenylmethylpyrazolon Atomumlagerung eintritt. Die Formel des Antipyrins entspricht seiner Bildungsweise aus Acetessigäther mit Methylphenylhydrazin.

ursprüngliche Alkaloid enthalten, sondern Abkömmlinge der isomeren amorphen Basen Chinicin und Cinchonicin sind, sowie endlich aus dem Umstande, dafs Chinin, Cinchonin und Cinchonidin sich so durch Chamäleon oxydieren lassen, dafs unter Bildung von Ameisensäure neue Körper auftreten,[1] deren alkohol- oder phenolartiger Charakter aufser Zweifel steht:

$$\underset{\text{Chinin}}{C_{20}H_{24}N_2O_2} + 2O_2 = \underset{\text{Chitenin}}{C_{19}H_{22}N_2O_4} + CH_2O_2$$

$$\underset{\substack{\text{Cinchonin}\\ \text{Cinchonidin}}}{C_{19}H_{22}N_2O} + 2O_2 = \underset{\substack{\text{Cinchotenin}\\ \text{Cinchotenidin}}}{C_{18}H_{20}N_2O_3} + CH_2O_2$$

hatte man den Schlufs ziehen zu dürfen geglaubt, dafs

1. in den genannten drei Alkaloiden ein Kohlenstoffatom eine besondere Stellung einnehme, und die einfachste und natürlichste Erklärung war, in den drei Alkaloiden sei eine Methoxylgruppe enthalten: $C_{19}H_{21}N_2O\,.\,OCH_3$, Chinin, und $C_{18}H_{19}N_2\,.\,OCH_3$, Cinchonin und Cinchonidin;
2. in dem Chinin noch eine Hydroxylgruppe enthalten sei;
3. das Cinchonin und Cinchonidin als Verbindungen von der Formel $C_9H_6N - C_9H_{13}N\,.\,OCH_3$ aufzufassen seien und die Isomerie beider Basen auf Ortsverschiedenheit zurückgeführt werden müsse. Für das Chinin wurden, so lange die Natur der Chininsäure nicht festgestellt war, drei Möglichkeiten ins Auge gefafst, welche durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden:

$$\text{entweder}\quad C_9H_4N{<}^{OH}_{CH_3}C_9H_{13}N\,.\,OCH_3$$

$$\text{oder}\quad C_9H_5N(OCH_3) - C_{10}H_{15}N\,.\,OH$$

$$\text{oder}\quad C_9H_5N(CH_3) - C_9H_{12}N{<}^{OH}_{OCH_3}.$$

Andererseits hatte man beobachtet,[2] dafs bei der Einwirkung der Alkalien auf Cinchonin in der ersten Reaktionsphase Chinolin in beträchtlicher Menge und ein festes Produkt auftritt, welches letztere seinerseits wieder in eine andere flüchtige Base und in flüchtige Säuren der Fett-

---

[1]) Skraup, Berl. Ber. 1879, p. 1108; Annalen d. Chemie 197, p. 374 u. 226.

[2]) Wischnegradsky u. Butlerow, Berl. Ber. 1878, p. 1253.

säurereihe zerfällt: Essigsäure, Buttersäure, Isobuttersäure und vielleicht auch Propionsäure. Die flüchtige Base war Äthylpyridin.[1] Es wurde daraus gefolgert, dafs das Cinchonin einen Chinolin- und einen Pyridinkern enthalte, welche beide durch ein gewisses Säureradikal mit einander verbunden sind. Zieht man die Summe der Kohlen-, Wasser- und Stickstoffatome des hydrierten Äthylpyridins und Methylchinolins von der Formel des Cinchonins ab und addiert noch zwei Wasserstoffatome zu, so bleibt ein Rest von der Formel C_3H_4O resp. $C_2H_4 . CO$; dieser Rest ist mit dem Stickstoff des Äthylpyridins und Methylchinolins verbunden, und die Konstitution des Cinchonins wird veranschaulicht durch die Formel:[2])

$$(CH_3 . C_9H_7N) . CO . C_2H_4 . (C_5H_5N . C_2H_5).$$

Bei der Einwirkung der Alkalien auf die Base bildet sich zunächst durch Hydratation Methylchinolin, welches weiter zu Cinchoninsäure oxydiert wird, die unter dem Einflufs des überschüssigen Alkalis Chinolin liefert. Dafs ein Methylchinolinrest in dem Cinchonin enthalten sei, ging aus der Bildung der Cinchoninsäure hervor. Unter denselben Umständen lieferte das Chinin wohl in der zweiten Reaktionsphase dieselben Produkte wie Cinchonin; in der ersten Phase trat aber kein Chinolin auf, sondern eine um 40^0 höher siedende Base von der Formel $C_{10}H_9NO$, wie man später erkannte. Setzt man den entsprechenden Rest $CH_3 . C_{10}H_9NO$ für den obigen Rest $CH_3 . C_9H_7N$ ein, so ergibt sich die Formel des Chinins.

Die Ansichten über die Konstitution des Chinins, Cinchonidins und deren Isomeren wurden wesentlich gefördert, als abermals das Verhalten jener gegen Salzsäure und Essigsäureanhydrid untersucht wurde.[3]) Die Ergebnisse dieser Untersuchungen waren:

1. Chinin, Cinchonidin und deren Isomeren erleiden bei der Behandlung mit Salzsäure eine Umlagerung. Gleichzeitig tritt aus dem Chinin und Conchinin Methyl aus:

$$C_{19}H_{20}N_2<^{OCH_3}_{OH} + HCl = C_{19}H_{20}N_2(OH)_2 + CH_3Cl;$$

---

[1]) Wischnegradsky, Berl. Ber. 1879, p. 1480.

[2]) Diese Formel entspricht der alten empirischen Formel des Cinchonins $C_{20}H_{24}N_2O$, während dem Cinchonin und Cinchonidin die Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ zukommt.

[3]) Hesse, Annalen d. Chemie 205, p. 314.

die neuen Basen werden Apobasen genannt, z. B. Apochinin, Apocinchonin etc.;[1])

2. beim Übergang von Chinin in Chitenin bleibt das Methoxyl vollkommen intakt;
3. Chinin, Cinchonidin und seine Isomeren enthalten je eine Hydroxylgruppe, welche sie gegen Acetoxyl auszutauschen imstande sind;
4. betrachtet man, dafs diese Basen bei der Oxydation mit Chamäleon CH_2 abgeben und Ameisensäure bilden, und dafs dieselbe Gruppe unter anderen Bedingungen in COOH übergeht, welches dann mit dem Chinolinkern verbunden bleibt, so ergibt sich für Chinin und Cinchonin und sicherlich auch für deren Isomeren, dafs die Gruppe CH_2 einerseits mit einem hydrierten Chinolin (im Cinchonin) oder einem hydrierten Methoxylchinolin (im Chinin) und andererseits mit einem hydroxylierten Rest X verbunden sein wird, welcher bei der Oxydation bald Äthylpyridin und Essigsäure, bald Oxalsäure und Ammoniak liefert. Die Formeln sind daher:

$$CH_2<^{C_9H_6N\,.\,OCH_3}_{X\,.\,OH} \quad \text{und} \quad CH_2<^{C_9H_7N}_{X\,.\,OH}$$

Chinin. Cinchonin.

Wie bei der Oxydation des Chinins die Bildung der früher erwähnten Base $C_{10}H_9NO$, welche sich genau um dieselbe Differenz vom Chinolin unterscheidet wie das Chinin sich vom Cinchonin, und wie ferner die Bildung der Chininsäure, welche Oxymethylchinolincarbonsäure ist, gedacht werden mufs, ergibt sich aus diesen Formeln allerdings ungezwungen.

Eine ältere Untersuchung aus dem Jahre 1874 über das Cinchonin,[2]) auf Grund deren ebenfalls eine Formel aufgestellt wurde, kann nicht in Betracht gezogen werden, weil noch die alte Cinchoninformel $C_{20}H_{24}N_2O$ berücksichtigt ist.

Vom Jahre 1881 an nehmen die Kenntnisse über Chinin und die übrigen Chinabasen langsam, aber mehr und mehr, zu, seitdem man nicht mehr wie früher die Basen selbst in kohlenstoffärmere Komponenten zu zerlegen suchte, sondern zunächst von den ersten Derivaten derselben ausging.

---

[1]) Der Name Apoverbindungen ist leider von den Chemikern nicht immer in demselben Sinne gebraucht worden.

[2]) Weidel, Annalen d. Chemie 173, p. 76.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid

auf:	war erhalten worden:
Cinchonin [1])	Cinchoninchlorid $C_{19}H_{21}N_2Cl$,
Cinchonidin [2])	Cinchonidinchlorid $C_{19}H_{21}N_2Cl$,
Chinin [3])	Chininchlorid $C_{20}H_{23}N_2OCl$,
Conchinin [4])	Conchininchlorid $C_{20}H_{23}N_2OCl$,

und aus diesen Chloriden beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Verbindungen, welche sich von den Ausgangsstoffen durch den Mindergehalt eines Wasserstoff- und Chloratoms unterschieden; so entstanden

aus Cinchoninchlorid [5])	das Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$,
„ Cinchonidinchlorid [6])	„ Cinchoniden $C_{19}H_{20}N_2$,
„ Chininchlorid [7])	„ Chinen $C_{20}H_{22}N_2O$,
„ Conchininchlorid [8])	„ Conchinen $C_{20}H_{22}N_2O$,

und es ergab sich ferner, dafs einerseits Cinchen und Cinchoniden unter sich, [9]) andererseits wieder Chinen und Conchinen unter sich [10]) identisch waren. Wenn nun diese chlorfreien Basen mit konzentrierter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 180 bis 190^0 erhitzt wurden, wurde ein Stickstoffatom in Form von Ammoniak frei und unter Aufnahme des Sauerstoffs eines Moleküls Wasser entstanden Apoverbindungen, [11]) und zwar das Apocinchen $C_{19}H_{19}NO$ aus dem Cinchen, das Apochinen $C_{19}H_{19}NO_2$ aus dem Chinen.

$$\underset{\text{Cinchen.}}{C_{19}H_{20}N_2} + H_2O = \underset{\text{Apocinchen.}}{C_{19}H_{19}NO} + NH_3$$

$$\underset{\text{Chinen.}}{C_{20}H_{22}N_2O} + HCl + H_2O = \underset{\text{Apochinen.}}{C_{19}H_{19}NO_2} + CH_3Cl + NH_3$$

---

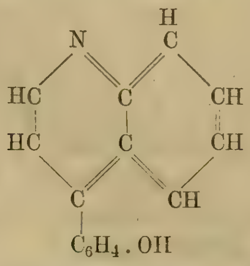
1) Koenigs, Berl. Ber. 13, p. 285.
2) Comstock u. Koenigs, Berl. Ber. 17, p. 1984.
3) Comstock u. Koenigs, Berl. Ber. 17, p. 1988.
4) Comstock u. Koenigs, Berl. Ber. 18, p. 1223.
5) Koenigs, Berl. Ber. 14, p. 1854.
6) Comstock u. Koenigs, Berl. Ber. 17, p. 1984.
7) Comstock u. Koenigs, Berl. Ber. 17, p. 1989.
8) Comstock u. Koenigs, Berl. Ber. 18, p. 1223.
9) Comstock u. Koenigs, Berl. Ber. 18, p. 1219.
10) Comstock u. Koenigs, Berl. Ber. 18, p. 1223.
11) Comstock u. Koenigs, Berl. Ber. 20, p. 2510 und 2674; 18, p. 1219 und 2379.

Aus dem Umstande, daſs das Apocinchen mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung $C_{19}H_{18}NO . (C_2H_3O)$ und bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid einen sauren Phosphorsäureäther liefert, ergibt sich die Gegenwart einer Hydroxylgruppe. Dieses Hydroxyl besitzt den Charakter eines Phenolhydroxyls; denn das Apocinchen ist in Alkalien löslich, wird durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung wieder gefällt, läſst sich unter Bildung von Cinchoninsäure $C_9H_6N . COOH$ oxydieren und gibt mit Jodalkylen und Kali die den Anisolen entsprechenden Äther.[1] Da dieses saure Hydroxyl nicht dem Chinolinrest angehören kann, so ist es höchst wahrscheinlich an einen Benzolrest gebunden, welcher einen Bestandteil des stickstofffreien Atomkomplexes $C_{10}H_{13}O$ des Apocinchens ausmachen müſste.

$$\underset{\text{Apocinchen.}}{C_{19}H_{19}NO} \text{ minus } \underset{\text{Chinolinrest.}}{C_9H_6N} = C_{10}H_{13}O$$

Zudem liefert das Cinchonin auch bei der Oxydation mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure etwa 50,4 Proz. Cinchoninsäure, d. h. nahezu diejenige Menge, welche bei Annahme eines Chinolinrestes zu erwarten ist. Daſs der Atomkomplex $C_{10}H_{13}O$ nicht aus ungesättigten Gruppen der Fettreihe aufgebaut sein kann, ergibt sich daraus, daſs das Apocinchen keine Bromwasserstoffsäure und kein Brom addiert, daſs beim Schmelzen mit Kali keine Spaltung an einer Stelle doppelter Bindung erfolgt und daſs bei der Oxydation des Äthylapocinchens $C_{19}H_{18}NO . C_2H_5$ mit Salpetersäure die nur ein Kohlenstoff weniger enthaltende Athylapocinchensäure entsteht $C_{20}H_{19}NO_3$.

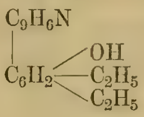
Da das Verhalten der Py-3-Oxyphenylchinoline



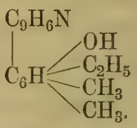
dem des Apocinchens auſserordentlich ähnlich ist,[2] so muſste es wahrscheinlich sein, daſs auch das Py-3-Phenylchinolin die Muttersubstanz

[1]) Comstock u. Koenigs, Berl. Ber. 18, p. 1223.
[2]) Koenigs u. Nef, Berl. Ber. 20, p. 622.

der China-Alkaloide sei. Man konnte somit behaupten, dafs das Apocinchen einen Chinolinrest enthält, welcher in der Py-3-Stellung mit dem anderen Rest $C_{10}H_{12}OH$ verbunden ist. Dieser zweite Rest war aber der eines Homologen des Phenols. Da ferner in dem Bromapocinchen das Brom im Phenolrest enthalten ist, können höchstens nur drei Wasserstoffatome im Phenolrest alkyliert sein und da das Äthylapocinchen bei der Oxydation die ein Kohlenstoffatom weniger enthaltende Äthylapocinchensäure liefert, so ist wahrscheinlich in dem Apocinchen eine Äthylgruppe anzunehmen. Das Apocinchen könnte sein:



oder:



Was nun das Cinchen selbst angeht, so ist für dieses — und dasselbe gilt auch für die China-Alkaloide — anzunehmen, dafs der aromatische Rest teilweise hydriert ist. Wie jedoch der Übergang des Cinchens in Apocinchen und die Bindung des Stickstoffs im Cinchen und darum im Cinchonidin, Cinchonin und Chinin zu erklären ist, bleibt offen.

Diese Wandlungen haben die Kenntnisse von der Konstitution der China-Alkaloide durchgemacht. Weder ist in denselben ein Dichinolin noch ein Chinolin-Pyridin der Kern. Wie soll nunmehr verfahren werden, um zu dem Chinin ähnlichen Körpern zu gelangen? Weder kann der Chinolinrest noch der aromatische allein dem Stoff den medizinischen Wert verleihen; vielmehr mufs angenommen werden, dafs alles zusammengenommen der Substanz den eigentümlichen Charakter verleiht. Nicht unerwähnt kann da bleiben, dafs man von medizinischer Seite den Ausspruch that, dafs das Chinin, da es in seinen Einwirkungen sowohl auf Gärungs- und Fäulnisprozesse, wie auf den gesunden und kranken Organismus eine so aufserordentliche Ähnlichkeit und Übereinstimmung mit den aromatischen Substanzen, namentlich der Salicylsäure, zeigt, einen Benzolkern enthalten müsse.[1])

Erst dann, wenn es gelungen ist, einen vollen Einblick in die Konstitution des Chinins zu thun, wird man allein mit Erfolg an die

[1]) Nothnagel u. Rofsbach, Handb. d. Arzeneimittellehre, p. 626.

Entdeckung neuer chininähnlicher Basen herantreten können. Vielleicht wird man dann auch die Beziehung der chemischen Eigenschaft des Chinins zu seiner physiologischen Wirkung erkennen. Gerade der Kenntnis der Konstitution des Atropins, welches beim Erhitzen mit Salzsäure Tropin und Tropasäure liefert:

$$\underset{\text{Atropin}}{C_{17}H_{23}NO} + H_2O = \underset{\text{Tropin}}{C_8H_{15}NO} + \underset{\text{Tropasäure,}}{C_9H_{10}O_3}$$

und welches umgekehrt aus Tropin und Tropasäure durch Wasserentziehung erhalten werden kann, verdankt die Medizin das Homatropin, welches aus Tropin und Mandelsäure bereitet wird. Solche Synthesen bieten der Chemie und Medizin gleichen Vorteil; der ersteren zeigen sie die Richtigkeit der aus dem systematischen Abbau gefolgerten Schlüsse, der letztern gewähren sie die Aussicht, den Arzeneischatz zu verbessern und bisher hochgeschätzte Stoffe durch noch bessere zu ersetzen. Denn wer bürgt dafür, dafs die Kenntnis der Konstitution des Chinins und die Synthese chininähnlicher Verbindungen nicht einmal zu jenem Typus führt, der alles Gute des Chinins ohne das Böse hat? Erkennen wir ja an den beiden Isomeren Cinchonidin und Cinchonin im Vergleich zum Chinin, dafs nur allein die Metamorphose desselben Kerns den physiologischen Unterschied bedingt.

Über die Beziehung solcher Verbindungen, die unter sich nahe verwandt sind, zu ihrer physiologischen Wirkung

zu reden, ist nun meine Absicht.

Es bietet ein weites Versuchsfeld die organische Chemie, in der weit mehr als in der anorganischen die Klassifikation der Verbindungen nach einem einheitlichen Prinzip durchgeführt ist. Ja, es ist nicht zu viel gesagt, dafs offenbar hier auch der Erfolg ein weit gröfserer sein mufs, wo man in allem den gleichen Unterschied findet, der allein bedingt wird durch Homologie, durch Isomerie, durch Substitution und Valenz. Und thatsächlich, unter den organischen Körpern, die so viel Gesetzmäfsigkeiten dem Chemiker zeigten, hat der Physiologe nicht nur allein Gesetzmäfsigkeiten gesucht, sondern auch gefunden. Noch zu ungeebnet ist der Weg — denn noch zu wenig ist er betreten —, auf dem der Vergleich gezogen werden kann bezüglich der Wirksamkeit der Kohlenwasserstoffe, ihrer Derivate, der Alkohole, Säuren, der

Phenole, Terpene u. s. w. in auf- oder absteigender Linie. Arzeneilich angewendet wurde ja auch Aldehyd, Chloralhydrat, Krotonchloral, alles Verbindungen, welche sich unmittelbar vergleichen lassen. Es fand sich in der Wirkung des Chloralhydrats im Vergleich zu der des Acetaldehyds derselbe Unterschied wie zwischen den gechlorten Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe und den letzteren selbst. Die chlorfreien Verbindungen sind weniger energisch wie die chlorhaltigen, und je gröfser der Chlorgehalt ist, um so intensiver ist die Wirkung (z. B. Chloroform und Perchlorkohlenstoff).[1] Eine gemeinschaftliche Gruppe bilden Theïn, Theobromin und Xanthin. Die beiden ersteren sind die Methylderivate des letzteren und lassen sich durch Methylierung erhalten. Zu erwarten war daher, dafs die drei Stoffe auch eine pharmakologische Gruppe bilden würden. Während nach mittleren und selbst gröfseren Dosen von Theïn und Theobromin das Herz intakt bleibt und namentlich eine Erstarrung des Herzmuskels zunächst ausbleibt, erzeugt das methylfreie Xanthin auch am Herzmuskel früh bereits Zeichen von stellenweise auftretender Totenstarre. Mit der Anfügung von Methylgruppen an die Stickstoffatome des Xanthins ist die muskelerstarrende und rückenmarklähmende Wirkung des Xanthins mehr und mehr abgeschwächt worden.[2] Dafs die Anfügung von Methyl eine sehr beträchtliche Abschwächung der Wirkung hervorruft, war an den Alkaloiden schon lange bekannt gewesen; man hatte gefunden, dafs die Alkaloide, welche wie Strychnin heftige Krämpfe erregen, nach der Methylierung lähmend auf die Endigungen der perypherischen Nerven wirken.[3] Für Anilin und seine Derivate wurde ebenfalls Wirkungsdifferenz gefunden.[4] Überhaupt sind primäre Basen schädlicher als die sekundären und diese wieder schädlicher als die tertiären.[5] Interessante Aufschlüsse hat die Untersuchung der Opiumalkaloide ergeben,[6] interessant dadurch, dafs über die Konstitution der meisten näheres bekannt ist und ein

---

[1]) Binz, Vorlesungen über Pharmakologie.

[2]) Fihlene: Du Bois-Reymond's Archiv f. Physiol. 1886, p. 72.

[3]) A. Crum Brown und Thom. Fraser: Journ. of Anat. and Physiol. 1868, 2, p. 224; Pharm. Journ. and Transact. May 1868, p. 513. Die Originalabhandlungen konnte ich nicht erhalten.

[4]) Jolyet und Cahours: Compt. rend. 1868, 56 No. 22, p. 1131.

[5]) Loew: Pflüger's Archiv für die ges. Phys. 1887, 40, p. 439.

[6]) v. Schroeder: Archiv f. experim. Pathol. und Pharm. 17, p. 96.

Teil derselben nachgewiesenermafsen sich von derselben Muttersubstanz ableiten läfst. Hier bilden

a) Morphin und seine Oxydationsprodukte Oxydimorphin und Oxymorphin die eine,

b) Papaverin, Codeïn, Narkotin, Thebaïn die andere pharmakologische Gruppe, während das Narceïn keinerlei Wirkung auf den Organismus ausübt.

Die erste Gruppe charakterisiert sich durch das Indenvordergrundtreten des narkotischen Stadiums, während die zweite Gruppe solche Alkaloide umfafst, bei denen die Narkose ganz in den Hintergrund tritt und das tetanische Stadium der Wirkungsweise den Charakter aufdrückt. Die zweite Gruppe enthält aber Alkaloide, welche Methoxylgruppen besitzen. Zwar ist bezüglich des Narkotins mit zu erwähnen, dafs es eine Verbindung ist, welche durch Aufnahme der Elemente des Wassers zerlegt wird[1]) in Opiansäure und Hydrocotarnin:

$$\underset{\text{Narkotin}}{C_{22}H_{23}NO_7} + H_2O = \underset{\text{Opiansäure}}{C_{10}H_{10}O_5} + \underset{\text{Hydrocotarnin,}}{C_{12}H_{15}NO_3}$$

in ähnlicher Weise, wie Atropin in Tropin und Tropasäure gespalten werden kann. Aus diesem Grunde steht das Narkotin wohl aufserhalb der chemischen und pharmakologischen Reihe. Die zwei Alkaloide Morphin und Codeïn unterscheiden sich durch den Mehr- resp. Mindergehalt des Restes CH_2 von einander. Der Übergang des Morphins in Codeïn nach den verschiedenen Verfahren zeigt, dafs das Codeïn der Monomethyläther des Morphins ist; umgekehrt liefern beide Alkaloide bei der Behandlung mit Salzsäure ein und dasselbe Apomorphin. Das Thebaïn spaltet beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure 2 Mol. Jodmethyl ab und liefert das Morphothebaïn:

$$\underset{\text{Thebaïn}}{C_{19}H_{21}NO_3} + 2HJ = \underset{\text{Morphothebaïn,}}{C_{17}H_{15}NO(OH)_2} + 2CH_3J,$$

---

[1]) Die Gleichung ist die von Beckett und Wright bevorzugte. Nach der älteren Auffassung zerfiel das Narkotin beim Erhitzen mit Wasser in Meconin und Cotarnin ohne Aufnahme der Elemente des Wassers:

$$\underset{\text{Narkotin}}{C_{22}H_{23}NO_7} = \underset{\text{Meconin}}{C_{10}H_{10}O_4} + \underset{\text{Cotarnin.}}{C_{12}H_{13}NO_3}$$

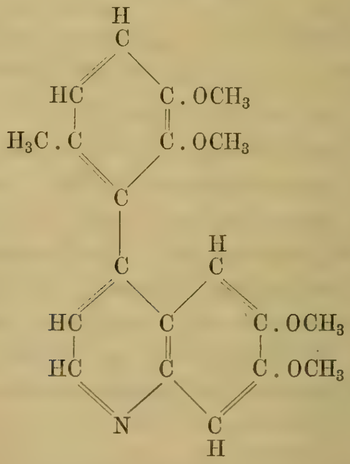
Jahresber. d. Chemie 1875 p. 767.

welches sich von dem Morphin durch den Mindergehalt eines Mol. Wasserstoff (H_2) unterscheidet:

$$C_{17}H_{17}NO<^{OH}_{OH}; \qquad C_{17}H_{17}NO<^{OH}_{OCH_3}$$
Morphin — Codeïn

$$C_{17}H_{15}NO<^{OH}_{OH}; \qquad C_{17}H_{15}NO<^{OCH_3}_{OCH_3}$$
Morphothebaïn — Thebaïn.

Das Morphin wird nun als Abkömmling des Phenanthrens aufgefaſst; denn nach verschiedenen Methoden ist Phenanthren oder ein Derivat desselben aus ihm erhalten worden.[1]) Auch das Thebaïnmethyljodid[2]) liefert bei der Behandlung mit frisch gefälltem Silberoxyd eine stickstofffreie Verbindung $C_{14}H_{12}O_3$, welche wahrscheinlich zum Phenanthren wieder in Beziehung steht. Das Papaverin wird wie das früher erwähnte Apocinchen als Derivat des Py-3-Phenylchinolins aufgefaſst und ihm die Formel gegeben:



[1]) Nicht allein auf pyrochemischem Wege durch Erhitzen mit Zinkstaub, sondern auch auf hydrochemischem Wege sind Phenanthrenverbindungen erhalten worden. Erhitzt man das Filtrat von der Einwirkung des Silberacetats auf die Diacetylverbindung des Morphinjodmethylats auf 180°, so erhält man eine Verbindung, welche ein Oxydationsprodukt liefert, welches die Laubenheimer'sche Phenanthrenchinonreaktion zeigt. Aus der Verbindung läſst sich ein neuer Körper von der Zusammensetzung eines Dioxyphenanthrens erhalten. O. Fischer u. E. v. Gerichten, Berl. Ber. 19, p. 792.

[2]) Howard u. Roser, Berl. Ber. 19, p. 1596.

auf Grund seiner verschiedenen Umsetzungen.[1]) Dafs durch die Einführung von Methyl in das Morphin die narkotische Wirkung bedeutend abgeschwächt ist, ist leicht zu verstehen, und ebenso, dafs die Wirkung des Thebaïns eine noch schwächere als die des Codeïns ist, da beide sich von demselben Typus ableiten. Ebenso ist leicht zu verstehen, dafs das Oxydimorphin, welches sich entsprechend der Oxydationsgleichung:

$$\underset{\text{Morphin}}{2C_{17}H_{19}NO_3} + O = \underset{\text{Oxydimorphin}}{C_{34}H_{36}N_2O_6} + H_2O$$

bildet, noch Morphinwirkung, aber in äufserst abgeschwächtem Grade besitzt und dafs das Oxymorphin, dessen Bildung die Gleichung:

$$\underset{\text{Morphin}}{C_{17}H_{19}NO_3} + O = \underset{\text{Oxymorphin}}{C_{17}H_{19}NO_4}$$

veranschaulicht,[2]) wirkungslos zu sein scheint. Dafs das Papaverin eine stärker erregende Wirkung besitzt, als das in direkter Beziehung zum Morphin stehende Codeïn, kann nur dadurch erklärt werden, dafs es eben einer besonderen Gruppe angehört und nicht mit Morphin und Codeïn chemisch zu vergleichen ist. Dazu pafst auch besser die besondere Stellung des Narkotins und die des Narceïns, welches nach den neuesten Untersuchungen ein Naphtalinderivat sein soll.[3]) Was das Narkotin noch angeht, so ist seine Wirkung eine schwächere, als die seines Spaltungsproduktes Hydrocotarnin, während umgekehrt das Spaltungsprodukt des Atropins, das Tropin, keine pupillenerweiternde Eigenschaften zeigt.[4])

Das Apomorphin ist eine um die Differenz eines Moleküls Wasser sich von dem Morphin unterscheidende künstliche Base; sie wird aus

---

[1]) Goldschmidt, Monatsh. f. Chemie 6, p. 954; Berl. Ber. 19, Ref. 141.

[2]) Dafs das Oxymorphin, auch Pseudomorphin genannt, welches 1832 von Pelletier bei Verarbeitung grofser Mengen levantinischen Opiums entdeckt wurde, ein Oxydationsprodukt des Morphins ist, ist zwar nur eine Annahme (vergl. v. Schroeder l. c.). Es steht dieser Annahme nichts entgegen, so lange nicht das Gegenteil bewiesen oder wahrscheinlich gemacht ist.

[3]) Claus und Meixner: Journ. f. prakt. Chemie 37, p. 1; Archiv d. Pharm. 1888, p. 556.

[4]) In naher Beziehung zum Narkotin steht das Hydrastin: beide unterscheiden sich um den Rest OCH_2; es ist das Narkotin Oxymethylhydrastin; durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht

dem Morphin erhalten und unterscheidet sich bezüglich der physiologischen Wirkung von dem letzteren durch eine gröfsere (betr. Erbrechen) oder geringere Energie (betr. Lähmung). Die beiden Basen Thebenin und Thebaicin, welche mit Thebain isomer sind und sich durch Umlagerung desselben unter der Einwirkung von Säuren bilden, sind ähnlich abgeschwächt in ihrer physiologischen Wirkung.

So sehen wir denn hier, dafs eine Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung, Eigenschaft und Wirkung obwaltet. Letztere wird bedingt durch die Veränderung desselben Kerns, entweder infolge einer Atomumlagerung oder durch Einführung von Substituenten, wie dieses schon aus den Eigenschaften der drei Verbindungen Coffeïn, Theobromin und Xanthin, sowie aus dem Verhältnis Aldehyd und Chloral, Methan und Chloroform hervorgegangen ist. Auch ist es bei den Codeïnen nicht gleichgiltig, welcher Art das das Morphin ätherifizierende Radikal ist. In dem Mafse, als der Kohlenstoffgehalt des letzteren wächst, nehmen die krampferregenden und lähmenden Wirkungen der Codeïne zu. Darum

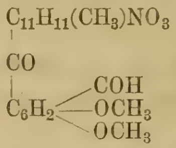
---

aus Narkotin Cotarnin und Opiansäure, aus Hydrastin Hydrastinin und Opiansäure:

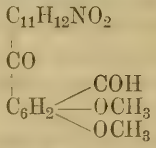
$$C_{22}H_{23}NO_7 + O = C_{10}H_{10}O_5 + C_{12}H_{13}NO_3$$
Narkotin — Opiansäure — Cotarnin

$$C_{21}H_{21}NO_6 + O = C_{10}H_{10}O_5 + C_{11}H_{11}NO_2$$
Hydrastin — Opiansäure — Hydrastinin.

Gibt man dem Narkotin die Formel von Wright



so kommt dem Hydrastin, welches bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat ebenfalls Hemipinsäure liefert, die Formel



zu. Eine vergleichende Untersuchung über die Wirkung des Narkotins und Hydrastins sowie des Hydrastinins findet sich nicht vor.

(Über Hydrastin: Schmidt, Archiv d. Pharm. 1888 p. 363. Über Narkotinformel: Husemann, Pflanzenstoffe, II. Aufl., p. 766.)

ist das Äthylmorphin (das nächst höhere Homologe des Codeïns) noch krampf- und lähmungerregender als das Codeïn, welches offizinell ist. Diese Stufenleiter erinnert ganz an die der Alkohole der Fettreihe, wo der Amylalkohol 30 mal stärker wirkt als der Methyalkohol.[1])

Chemisch verwandt sind die beiden in den Samen von Strychnos nux vomica und Strychnos Ignatii vorkommenden Alkaloide Strychnin und Brucin. Ersteres ($C_{21}H_{22}N_2O_2$) unterscheidet sich von letzterem ($C_{23}H_{26}N_2O_4$) um die Differenz $C_2H_4O_2$, woraus man schliefsen könnte, dafs das Brucin ein Dioxymethylstrychnin wäre. Man neigt sich dieser Ansicht zu. Zwar hat man aus dem Brucin mit Salzsäure nur eine Methylgruppe abspalten können. Bei der Oxydation des Brucins und Strychnins mit Chromsäure erhält man ein und dieselbe Verbindung $C_{16}H_{18}N_2O_4$ und hieraus folgt, dafs beiden Körpern die Gruppe $C_{16}H_{18}N_2O_2$ gemeinsam ist und dafs die Verschiedenheit nur in den durch Oxydation entfernten Resten C_5H_4 und $C_7H_8O_2$, welche sich wieder um die Differenz $C_2H_4O_2$ unterscheiden, zu suchen ist. Der Rest C_5H_4 stammt wahrscheinlich aus einem Benzolkern, welcher ähnlich wie im Diphenyl $C_6H_5 \cdot C_6H_5$ mit der Gruppe $C_{16}H_{18}N_2O_2$ verbunden ist.[2])

Die Eigenschaft des Strychnins, 38 mal stärker zu wirken als Brucin, würde somit erklärt werden durch die Einführung der Methoxylgruppen in das Strychninmolekül. Ähnliche Veränderung darf man auch annehmen für die Beziehung zwischen Chinin und Cinchonin; es ist das Chinin die Methoxylverbindung einer Base von derselben Formel, die das Cinchonin und seine Isomeren haben. Vergleichbar ist alles dieses mit den meisten ätherifizierten Verbindungen. Sie sind widerstandsfähiger gegen die chemischen Agentien. Darum werden sie auch widerstandsfähiger gegen die im Organismus wirkenden Kräfte sein; es werden der Muttersubstanz mehr ihre spezifischen Eigenschaften erhalten und es treten bei Anwendung der Derivate andere Erscheinungen auf, die teils eine gröfsere, teils eine geringere Reaktion im Organismus erkennen lassen. Um nur ein Beispiel aus dem Gebiet der organischen Chemie anzuführen, diene die Oxydation des Chrysarobins und seiner Tetraacetylverbindung. Ersteres läfst sich mit Chromsäure nicht zu Chrysophansäure oxydieren — die Oxydation geht weiter —; letztere

---

[1]) Über die Stellung des Methylalkohols sind die Angaben widersprechend.

[2]) Hanssen, Berl. Ber. 18, p. 1917; 20, p. 451.

aber liefert 2 Moleküle Diacetylchrysophansäure. Auch die Ätherschwefelsäuren zeigen das Gleiche. Die Morphinätherschwefelsäure ist schwächer wirkend als das Morphin. Dafs die Phenolschwefelsäure schwächer wirkt als Phenol, geht schon daraus hervor, dafs schwefelsaures Natrium als Gegenmittel bei Phenolvergiftung angewendet wird; im Organismus geht die Bildung der Athersäure vor sich. Welcher Art jedoch die spezifische Eigenschaft der erwähnten Substanzen ist, läfst sich a priori von einer Theorie nicht ableiten.

Und dennoch gibt es nur zwei Möglichkeiten und aus ihnen eine dritte; entweder wirken die Substanzen durch sich selbst oder durch das, was sich aus ihnen bildet; durch sich selbst, insofern sie unmittelbar die Urheber der Veränderungen sind; durch das, was sich aus ihnen bildet, insofern sie zunächst selbst der Veränderung unterliegen müssen und dafs erst ihre Zersetzungs- resp. Neubildungsprodukte in den Mechanismus des Lebens eingreifen. Dieses Gesetz gilt sowohl für die anorganischen wie die organischen Verbindungen. Der Verlauf beider Reaktionen neben einander ist die dritte Möglichkeit. Nur allein durch sich selbst oder durch ihre Umwandlungsprodukte oder durch beides wirken ja auch unsere Nährstoffe. Wie durch sich selbst die Arzeneistoffe wirken, zeigt nichts in schönerer Weise als die Lehre von den chemischen Gegengiften. Ich meine hiermit nicht jenen pharmakodynamischen Gegensatz in der Wirkung, den man Antagonismus nennt, sondern die Thatsache, dafs leicht oxydierbare und nach der Oxydation ungiftige Stoffe durch oxydierende, fällbare und nach der Fällung unschädliche durch fällende Agentien wirkungslos gemacht werden etc. Gegen den Phosphor ist das mit Ozon beladene Terpentinöl von Nutzen; die arsenige Säure wird unschädlich gemacht durch das offizinelle Antidot, Quecksilberchlorid durch Eiweifs etc. Nichts zeigt mehr, dafs die Stoffe zunächst mitunter der Veränderung unterliegen müssen, als die Wirkung des Magensaftes auf an und für sich in Wasser unlösliche Verbindungen, die dann in lösliche umgewaudelt werden, die Wirkung gewisser Metallsalze, welche der Summe der Wirkungen ihrer Komponenten entspricht, dann die Komplikationen bei gleichzeitiger Anwendung mehrerer an und für sich unschädlicher Stoffe. So wird das ungiftige Amygdalin bei Gegenwart von Emulsin zu einem Gift, indem sich die Doppelverbindung Benzaldehyd-Cyanwasserstoff bildet, die entweder ihrerseits wirksam ist oder nach ihrer Spaltung die Wirkung der Blausäure zeigt. Die Wirkung der Xanthogensäure beruht darauf,

dafs sie im tierischen Organismus in ihre Komponenten Schwefelkohlenstoff und Alkohol gespalten wird, infolgedessen die Vergiftungserscheinungen denen durch Schwefelkohlenstoff gleichen.[1]) Das Diazobenzol wird in Phenol und freien Stickstoff zerlegt, welcher seinerseits Erstickung hervorruft. So finden sich zahlreiche Verbindungen, welche in der Art wirken, wie wir es nach ihren chemischen Eigenschaften voraussehen können.

Der Theorie der Wirkung des Chrysarobins folgte die Theorie der Wirkung des Anthrarobins.[2]) Die Leukosubstanzen sehr vieler Farbstoffe sind nämlich dem Chrysarobin in seinen Sauerstoff absorbierenden Eigenschaften sehr nahe verwandt und zwar am nächsten die Leukosubstanzen der Anthrachinonfarbstoffe: Alizarin, Flavo, Anthrapurpurin, Anthragallol, Anthraflavinsäure, Rufigallussäure u. a. War es also richtig, dafs die Heilerfolge des Chrysarobins seiner reduzierenden und Sauerstoff absorbierenden Wirkung zuzuschreiben seien, dann mufsten auch die Leukosubstanzen anwendbar sein, welche ihrer Konstitution nach dem Chrysarobin am nächsten stehen. Diese Spekulation führte zur Anwendung des Anthrarobins, welches das Reduktionsprodukt des käuflichen Alizarins ist.

So ist vielfach die chemische Theorie die Grundlage gewesen.

Aber auch zur Erklärung der physiologischen Wirkung scheint sie schon jetzt nicht minder von Bedeutung zu sein. Denn auf die Wirkung der meisten Metallsalze hat man das anzuwenden versucht, was man an der arsenigen Säure und Arsensäure zuerst beobachtet hat. Beide gehen in einander über, wenn sie sich auch in demselben Protoplasma befinden; darum wird die Giftigkeit der arsenigen und Arsensäure auch durch ein heftiges Hin- und Herschwingen von Sauerstoffatomen innerhalb des die Umwandlung beiden Säuren vollziehenden Protoplasmas hervorgerufen und das Arsen ist der Träger des atomistisch wirkenden Sauerstoffs. In gleicher Weise erklärt man die Wirkung der übrigen Glieder der Stickstoffgruppe: Stickstoff, Phosphor, Antimon, Wismut, als durch beständige Oxydation und Reduktion ihrer niederen und höheren Oxyde hervorgerufen.[3]) Die chemischen Eigenschaften der Metalloxyde, unter gewissen Umständen sich zu oxydieren oder

---

[1]) Lewin: Virchow's Archiv f. path. Anat. u. Phys. 78, p. 113.
[2]) Liebermann, Berl. Ber. 21, p. 447.
[3]) Binz, Vorlesungen über Pharmakol. IV, p. 538; Berl. Ber. 12, p. 2199.

reduziert zu werden, um unter anderen Bedingungen sich wieder zu regenerieren, verallgemeinerten die erwähnten Folgerungen unter gleichzeitiger Berücksichtigung gewisser Unterschiede. So wirkt das Quecksilberchlorid in Folge der Bildung freien Chlors und des niederen Quecksilberchlorürs. Das Chlor bildet mit dem Wasserstoff des Wassers Salzsäure und es tritt wieder Sauerstoffwirkung ein. Das Quecksilberchlorid regeneriert sich stets.[1]) Die Eigenschaft der Blausäure, oxydierend und reduzierend zu wirken, führte noch früher zur gleichen Annahme,[2]) dafs ihre Giftigkeit auf diesem chemischen Verhalten, auf der Veränderung der Sauerstoffbewegung innerhalb des Organismus allein beruhe. Es kann nicht geleugnet werden, dafs eine solche Definition, die noch vieler Beweise bedarf, manches Verführerische hat. Es sind auch ja so manche andere Beobachtungen, die wir täglich machen können, durch nichts anderes erklärt, als durch die Annahme des Unbestimmten, was man Katalyse nennt. Wir wissen, dafs zur Entwickelung von Sauerstoff aus einem Gemisch von Kaliumchlorat und Braunstein eine weit niedrigere Temperatur gehört, als zur Entwickelung aus chlorsaurem Kalium allein, dafs beim Erwärmen einer Chlorkalklösung, welcher etwas Kobaltnitrat zugesetzt ist, eine regelmäfsige Entwickelung von Sauerstoff eintritt. Sowohl Braunstein wie Kobaldoxyd bleiben scheinbar unverändert; trotzdem aber mufs man annehmen, dafs die genannten Oxyde die Sauerstoffüberträger insofern sind, als sie selbst einer beständigen Oxydation resp. Reduktion unterworfen sind, wie dieses in den folgenden Gleichungen zum Ausdruck kommt:

1. $KClO_3 + MnO_2 = KMnO_4 + O + Cl$;[3])
   $2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$;
   $K_2MnO_4 + MnO_2 + KClO_3 = 2KMnO_4 + KCl + O$.
2. $2Co_2O_3 + 3CaO_2Cl_2 = 4CoO_3 + 3CaCl_2$;
   $4CoO_3 = 2Co_2O_3 + 3O_2$.

Wenn aber jemals eine Theorie von grofsartiger Tragweite war, so war es die der Antisepsis und der Behandlung der Infektionskrankheiten. In beiden handelt es sich um die Beseitigung gleicher Ursachen.

---

1) Schulz, Archiv f. experim. Path. u. Pharmak. 1884, 18, p. 174.
2) Wallach, Berl. Ber. 10, p. 2120.
3) Bellamy, Berl. Ber. 21, Ref. 3. In dieser Gleichung ist gleichzeitig dem Rechnung getragen, dafs ein solcher Sauerstoff stets chlorhaltig ist.

Wie dieses erkannt war, konnte man auch von der Wirkung der antiseptischen Stoffe auf die Wirkung in dem anderen Falle schliefsen. Nur zum Teil gehört die Theorie der Chemie an, zum anderen Teil der Physiologie. Letztere lehrt uns, dafs auch die niedrigsten Organismen denselben Bedingungen des Lebens unterordnet sind, denen die höchst entwickelten Individuen sich fügen müssen. Alle gehen zu Grunde unter dem Einflufs ihrer eigenen Stoffwechselerzeugnisse. Kam man daher vom physiologischen Standpunkt zum Schlufs, dafs die Produkte, welche die Lebensthätigkeit der Bakterien zu Wege bringt, in geringer Menge gegen die Infektion mit frischen gleichartigen Bakterien schützen,[1]) dann konnte man vom Standpunkte der Chemie erwarten, dafs auch solche Stoffe die gleichen Eigenschaften besitzen, welche mit den Fäulnisprodukten nahe verwandt sind. Aus der antiseptischen Eigenschaft des Phenols folgerte die antiseptische seiner Derivate: des Bromphenols, Tribromphenols, Thymols, selbst der Salicylsäure. Aus der antiseptischen Eigenschaft der Salicylsäure folgerte die der Benzoësäure. Aus den antiseptischen Eigenschaften schliefslich hat man die antifebrilen gefolgert, die man in Wirklichkeit auffand. Das Phenol und Kresol, die Phenylessigsäure und Hydrozimtsäure, das Skatol und Indol sind sämtlich Verbindungen, welche antiseptisch wirken; gleichzeitig sind die einzelnen unter sich auch homolog.

Lediglich auf dem Standpunkt der Chemie stehen bleibend habe ich meine Rede beendigt; manche Widersprüche habe ich in den verschiedenen Angaben gefunden, ich bin dieselben übergangen und habe mich nur allein an das Unbestrittene gehalten. Wo, wie bei den Opiumalkaloiden, die pharmakologische Reihe mit der chemischen nicht übereinstimmte, habe ich eine Erklärung zu geben versucht; auch habe ich die verschiedenartige Wirkung der Methoxylderivate gegenüber ihren Muttersubstanzen durch eine gemeinsame, von chemischen Regeln ableitbare Ursache begründet. Wenn ich im Laufe meiner Studien hier und da ähnliche Gedanken ausgesprochen fand, habe ich in denselben eine Begründung meiner eigenen gefunden. Dafs ich nicht alles in die Betrachtung ziehen konnte, wird man übersehen; denn ich wollte keine Geschichte der Arzeneimittel und Untersuchungen behandeln. Die Grundidee war vielmehr, ähnliches und verschiedenes gegenüberzu-

---

[1]) Wernich: Virchow's Archiv f. path. Anat. u. Phys. 1879, p. 78 und 51.

stellen und die Frage vorzulegen: Wie weit ist auf chemischer Theorie die heutige Arzeneimittellehre begründet, und haben die neuen Antipyretica, die man als Vorläufer des Chinins auffaſste, ihre theoretisch-wissenschaftliche Begründung?

Gar manche Erklärung findet sich in weiter Ferne. Ob der Fortschritt der Chemie und Physiologie sie jemals geben werden? Selbst für den Fall, daſs man einmal den kausalen Zusammenhang zwischen allem findet, wird weder die Medizin die Zukunftswissenschaft der Chemiker, noch die Chemie die der Mediziner sein. Beide Wissenschaften sind zu groſsartig angelegt, als daſs eine Kraft zur Beherrschung beider ausreicht. „Die Zahl derer, welche eine Mehrheit von Wissensgebieten mit Sicherheit beherschen", sagte in seinem Begrüſsungsschreiben an die 59. Naturforscherversammlung in Berlin der preuſsische Kultusminister, „erscheint in der Abnahme begriffen und die Frage, ob jemals ein Geist wieder erstehen wird, welcher für seine Zeit einen Kosmos schreiben kann, wird immer schwieriger zu beantworten. Und doch besteht unaustilgbar die Überzeugung, daſs ein Kosmos ist und ein Kosmos sein muſs."

Die regelrechte Basis einer künftigen chemischen Klassifikation der Arzeneimittel und eine logische und konsequente Durchführung der heutigen Idee, neue Arzeneimittel zu beschaffen, kann nur dann gegeben sein, wenn auch die Chemiker den Ärzten bereitwillig die Mittel bieten, die sie nur allein in wissenschaftlichem Streben gefunden haben. Niemand kann man übel nehmen, wenn er sich Erworbenes sichert; wenn es aber in einem Patent heiſst, daſs man durch Kondensation mit anderen Verbindungen Körper von antipyretischen Eigenschaften gewinnt, wo man nicht weiſs, wie, was, womit und wann, wo es die Frage ist, ob überhaupt versucht worden ist, durch Kondensation solche Verbindungen darzustellen, dann ist man im unklaren, wo das Ideale liegt, da das Materielle so sehr in den Vordergrund tritt. Hier wird es offenbar, daſs die Krankheiten der Menschen ein Glück, die Gewinnsucht eine Triebkraft und die Wissenschaft angezwungener Glorienschein sind.

So darf es nicht sein, daſs der persönliche Eigennutz in den Vordergrund tritt und den Fortschritt der Wissenschaften hemmt.

Vereinter Kraft gar leicht gelingt,
Was Einer nie zu Stande bringt.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Goldhalogenverbindungen. G. Krüfs und F. W. Schmidt stellten fest, dafs durch Einwirkung von gasförmigem Chlor auf trockenes, pulverförmiges Gold Aurichlorid $AuCl_3$ gebildet wird und nicht, wie J. Thomsen behauptet, ein Golddoppelchlorid — Auroaurichlorid — von der Zusammensetzung Au_2Cl_4.

Brom zeigt gegen Gold ein ganz analoges Verhalten, auch hier entsteht nicht, wie Thomsen angibt, Auroauribromid Au_2Br_4, sondern Auribromid $AuBr_3$. Brom verbindet sich sehr begierig mit Gold; unter bedeutender Wärmeentwickelung tritt eine starke Reaktion ein. *(Journ. f. prakt. Chemie 38, p. 77.)*

Apparate zur quantitativen chemischen Analyse. G. Neumann berichtet über einige von ihm erdachte neue Apparate, eine neue Bürette für Gasanalyse, eine bequeme Filtriervorrichtung, einen Tropftrichter mit Dreiweghahn für Destillation im Gas- oder Dampfstrom und eine Literflasche mit Aufsatz. Bezüglich der Einrichtung dieser Apparate seien etwaige Interessenten auf die durch Illustrationen erläuterten Originalmitteilungen verwiesen. *(Journ. f. prakt. Chemie 38, p. 85.)*

Über trocknende Öle. Nachdem die Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren des Leinöls, Hanföls, Mohnöls, Nufsöls und Cottonöls festgestellt worden ist, worüber an dieser Stelle im „Archiv" mehrfach berichtet wurde, befafsten sich A. Bauer und K. Hazura mit dem Studium der Vorgänge, welche platzgreifen, wenn die trocknenden Öle in dünnen Lagen der Luft ausgesetzt werden.

Als wesentliche Ergebnisse sind folgende festzustellen:

1. Die trocknenden Ölsäuren verhalten sich alle gleich gegenüber dem Sauerstoff der Luft, nur ist die Schnelligkeit der Oxydation abhängig von dem Verhältnisse, in welchem die Linolsäure zu den Linolensäuren in den einzelnen trocknenden Ölen steht. Je mehr Linolensäuren vorhanden sind, desto rascher ist die Oxydation.

2. Die Oxydation beruht aber nicht nur in der Sättigung der freien Valenzen mit Sauerstoff, sondern es schiebt sich auch Sauerstoff zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff ein, und es entstehen dem entsprechend Oxydationprodukte, welche alkoholische Hydroxylgruppen enthalten.

3. Zwischen der Oxydation der trocknenden Ölsäuren und ihrer Salze besteht kein Unterschied.

4. Wenn dünne Lagen trocknender Ölsäuren bei gewöhnlicher Temperatur jahrelang der Luft ausgesetzt werden, oder wenn die Temperatur auf etwa 80° erhöht wird, so findet nach beendigter Oxydation eine Anhydridbildung statt. Es entstehen schliefslich aus den harzartigen Oxydationsprodukten feste Körper, welche in Äther unlöslich sind, aber durch Erhitzen mit Alkalien wieder in ätherlösliche Säuren verwandelt werden können.

Die Art dieser Anhydridbildung ist bis jetzt noch nicht festgestellt.

5. Es ist anzunehmen, dafs sich an allen Prozessen, welche als das Trocknen der Öle bezeichnet werden, nur die Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ und die Linolen- und Isolinolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ beteiligen, da die Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ bei der Einwirkung des Sauerstoffes der Luft keine festen Oxydationsprodukte liefert. *(Monatsh. f. Chemie 9, p. 459.)*

Über Piperidinfarbstoffe berichtet Br. Lackowicz. Alle untersuchten Chinone, wie Benzo-, Tolu-, Naphto- und Phenanthrenchinon, reagierten mit Piperidin unter Bildung von Farbstoffen.

Versetzt man Benzochinon in alkoholischer Lösung mit einem Überschuſs von Piperidin, so erfolgt augenblicklich Reaktion. Das Reaktionsprodukt scheidet sich aus der rötlich-braunen Flüssigkeit in rötlich-violetten Säulen mit starkem blauen Metallglanz aus. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in kalter konzentrierter Salzsäure. Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$3C_6H_4O_2 + 2C_5H_{11}N = C_6H_2O_2(C_5H_{10}N)_2 + 2C_6H_4(OH)_2.$$

Aus Alkohol umkrystallisiert schmilzt der Farbstoff bei 178°; neutrale alkoholische Lösungen desselben zeigen eine blutrote, die angesäuerten und die sauren wässerigen Lösungen eine karminrote Farbe. *(Monatsh. f. Chemie 9, p. 505.)*

Bestimmung des Glyceringehalts im Rohglycerin. Zur Bestimmung des Handelswertes von Rohglycerinen fehlte bisher eine leicht und rasch durchführbare Methode. R. Benedikt und M. Cantor schlagen zu diesem Zweck das Acetinverfahren vor, welches rasch und mit hinreichender Genauigkeit zum Ziele führt und auf folgendem Prinzip basiert: Glycerin geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid quantitativ in Triacetin über. Löst man sodann in Wasser und neutralisiert die freie Essigsäure genau mit Natronlauge, so läſst sich hierauf die Menge des in Lösung befindlichen Triacetins leicht durch Verseifen mit Natronlauge und Zurücktitrieren des Überschusses bestimmen.

Zur Ausführung des Versuches bedarf man: 1. $^1/_2$—$^1/_1$ Normalsalzsäure, deren Titer auf das genaueste gestellt sein muſs; 2. verdünnter Natronlauge, mit nicht mehr als 20 g NaOH im Liter; 3. konzentrierter, etwa 10 proz. Natronlauge.

Man wägt 1 bis 1,5 g des Rohglycerins in ein weithalsiges Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt mit kugelförmigem Boden, fügt 7 bis 8 g Essigsäureanhydrid und ca. 3 g entwässertes Natriumacetat hinzu und kocht 1 bis $1^1/_2$ Stunden am Rückfluſskühler. Man läſst etwas abkühlen, verdünnt mit 50 ccm Wasser und erwärmt zum beginnenden Sieden und zwar ebenfalls am Rückfluſskühler. Hat sich das am Boden befindliche Öl gelöst, so filtriert man in einen weithalsigen Kolben von 400 bis 600 ccm Inhalt, wodurch die Flüssigkeit von einem meist weiſsen und flockigen Niederschlag getrennt wird, welcher den gröſsten Teil der organischen Verunreinigungen der Rohglycerins enthält. Man wäscht das Filter gut nach, läſst das Filtrat vollständig erkalten, fügt Phenolphtaleïn hinzu und neutralisiert genau mit der verdünnten Natronlauge. Die Neutralisation ist erreicht, wenn sich die schwach gelbliche Farbe der Flüssigkeit in rötlich-gelb verwandelt.

Man läſst nun in die Flüssigkeit 25 ccm der konzentrierten Natronlauge mit der Pipette einflieſsen, kocht eine Viertelstunde und titriert den Überschuſs der Lauge mit oben erwähnter Salzsäure zurück.

Hierauf ermittelt man den Natrongehalt von 25 ccm der konzentrierten Natronlauge — mit derselben Pipette und in derselben Weise abgemessen resp. entleert — durch Titration mit der Salzsäure, wonach dann leicht zu berechnen ist. *(Monatsh. f. Chemie 9, p. 521.)*

Über die Verwendung des salzsauren Hydroxylamins in der quantitativen Analyse berichtet Alexander Lainer. Die stark reduzierenden Wirkungen des Hydroxylamins sind schon lange bekannt, ohne daſs dieser Körper in der analytischen Chemie ausgedehntere Verwendung gefunden hätte, was wohl auf den hohen Preis desselben zurück-

zuführen ist. Neuerdings wird jedoch das salzsaure Hydroxylamin von der badischen Anilin- und Sodafabrik zu einem niedrigen Preise in den Handel gebracht, so dafs seine Verwendung sich empfiehlt. Zumal läfst das Hydroxylamin sich zur quantitativen Abscheidung von Silber, Gold etc. mit befriedigendem Erfolge verwenden.

Eine Lösung von Silbernitrat gibt mit salzsaurem Hydroxylamin versetzt einen weifsen Niederschlag; bei Zusatz von Ätzkali oder Ätznatron tritt sofort eine lebhafte Gasentwickelung auf und gleichzeitig wird das ausgeschiedene Chlorsilber zersetzt. Beim Erwärmen der Lösung ballt sich das frei gewordene Silber zusammen, wird dekantiert und dann auf dem Filter so lange mit heifsem Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr mit $AgNO_3$ reagiert. Dann wird getrocknet, geglüht und gewogen.

Aus den Lösungen von Chlor-, Brom- und Jodsilber in Natriumthiosulfatlösung wird das Silber durch Erwärmen mit Natronlauge und salzsaurem Hydroxylamin leicht pulverförmig abgeschieden und dann auf die vorstehende Weise gewaschen, gewogen und geglüht.

Auch die Reduktion von Brom- und Jodsilber sowie die Abscheidung des Silbers aus Lösungen von Kaliumsilbercyanit geht leicht von statten. *(Monatsh. f. Chemie 9, p. 533.)*

Lävulose. M. König und L. Jesser konnten nach nachstehendem Verfahren gröfsere Mengen krystallisierter Lävulose leicht gewinnen. Aus einer abgewogenen Menge reinen Inulins wurde mit Hilfe einer $^1/_2$ proz. Schwefelsäure eine 18 bis 20 proz. Lösung dargestellt, diese eine Stunde lang auf dem kochenden Wasserbade digeriert, darauf in der Kochhitze mit Baryumcarbonat gesättigt, filtriert und das Filtrat auf einem mäfsig angeheizten Wasserbade sehr langsam zum Syrup eingeengt. Auf diese Weise erhält man einen nur wenig gelb gefärbten Syrup, der bei zwei- bis dreitägigem Stehen über konz. Schwefelsäure im Vakuum sehr zähflüssig wird und beim nachherigen Einrühren einiger fertiger Krystalle nach kurzer Zeit zu einer festen Krystallmasse erstarrt. In dünnen Lagen schiefsen die Krystalle in prachtvoll wawellitartig angeordneten Gruppen an. Die Krystalle sind nicht wasserfrei, sie haben die Zusammensetzung $2\,C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Löst man den zähflüssigen Syrup oder die Krystallmasse am Rückflufskühler heifs in käuflichem absoluten Alkohol, giefst die Lösung nach 24 stündigem Stehen klar ab und gibt einige Kryställchen von reinem Fruchtzucker hinein, so scheiden sich nach einigen Tagen wasserfreie Lävulosekrystalle aus.

Das Reduktionsvermögen des reinen Fruchtzuckers gegen alkalische Kupferlösung ist für alle Konzentrationen bis zu 1 Proz. bei einer Kochdauer von zwei Minuten kleiner als das der Dextrose.

Das spez. Gewicht der wasserfreien Lävulose ermittelten die Verfasser zu 1,6691 bei 17,5°. Der Invertzucker besteht aus gleichen Teilen wasserfreier Lävulose und Dextrose. *(Monatsh. f. Chemie 9, p. 562.)*

Über Narkotin berichtet W. Roser. Das Narkotin vereinigt sich mit Methyljodid schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das Narkotinmethyljodid setzt sich mit Chlorsilber in Narkotinmethylchlorid um. Behandelt man dieses mit Natronlauge, so fällt eine schwere, sich zusammenballende Verbindung, welche in gelinder Wärme unter Wasser zu einem klaren Öl zusammenschmilzt und jedenfalls das Narkotinmethylhydroxyd darstellt. Dasselbe ist jedoch sehr leicht veränderlich; läfst man es mit Wasser stehen, schneller beim Kochen mit Wasser, so ist nach einiger Zeit die ganze Masse in feine weifse Nädelchen umgewandelt, in welchen eine neue Base vorliegt, das Pseudonarceïn $C_{23}H_{27}NO_8 . 3H_2O$. Das Pseudonarceïn ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich. Es krystallisiert in feinen

glänzenden, weifsen Nadeln und verliert bei 100° die 3 Moleküle Krystallwasser.

Das Pseudonarceïn zeigt charakteristische Farbreaktionen: durch Jod wird es blau gefärbt, mit Chlorwasser und Ammoniak gibt es eine rote Färbung.

Das Sulfat $(C_{23}H_{27}NO_8)_2 H_2SO_4 . 2 H_2O$ krystallisiert in feinen, centrisch gruppierten Nadeln.

Analog wird aus Narkotinäthylchlorid das Pseudohomonarceïn $C_{24}H_{29}NO_8 . 3 H_2O$ erhalten, welches in seinen Eigenschaften dem Pseudonarceïn ähnlich ist. Das Pseudonarceïn zeigt in seinen Eigenschaften solche Ähnlichkeit mit dem Narceïn, dafs Verfasser anfänglich an eine Identität beider glaubte. Die Zusammensetzung der krystallisierten Basen ist dieselbe: $C_{23}H_{33}NO_{11}$. Wasserfrei ist das Pseudonarceïn jedoch $C_{23}H_{27}NO_8$, während das Narceïn als $C_{23}H_{29}NO_9$ in Salzbildung eintritt. Jedoch beziehen sich die Angaben in der Litteratur auf ein mehr oder weniger unreines Narceïn, so dafs auch in letzterer Hinsicht eine Übereinstimmung nicht ausgeschlossen erscheint. *(Liebig's Ann. Chemie 247, p. 167.)*

C. J.

Vom Auslande.

J. H. Maiden bringt eine Zusammenstellung von 70 in medizinischem Rufe stehenden Pflanzen, die in Australien einheimisch sind und teils da, teils in Indien und anderen asiatischen Ländern vielfache Anwendung finden. Von diesen in den Proceed. of the Linnean Soc. of New South Wales März 1888 näher beschriebenen Pflanzen mögen hier nur die wichtiger erscheinenden kurz behandelt werden.

Acpryanthes aspera, Linn., N. O., gehört zur Familie der Amarantaceen und findet sich in den tropischen und subtropischen Gegenden der alten Welt. In Indien spielen ihre Samen eine bedeutende Rolle als Heilmittel gegen Wasserscheu und gegen die Folgen des Bisses giftiger Schlangen. Auch bei Augen- und Hautkrankheiten findet die Pflanze Verwendung; aus ihren Blütenspitzen werden mit Zucker Pillen verfertigt, die gegen die Folgen des Bisses toller Hunde verabreicht werden. Die frischen zu Brei zerquetschten Blätter gelten in Form von Aufschlägen als gutes Heilmittel bei Skorpionenbissen.

Alstonia constricta ist ein in Queensland einheimischer, zur Familie der Apocyneen gehöriger Baum, dessen Rinde als wertvolles Fiebermittel und Tonicum zugleich sehr geschätzt ist. Die Rinde ist von gelblichbrauner Farbe, meist dick und tief gespalten und besitzt einen intensiv bitteren Geschmack. Sie enthält einen neutralen Bitterstoff, ein kampferartig riechendes flüchtiges Öl, eisengrünenden Gerbstoff, Gummi, Harz, Fett, Wachs, Proteïnsubstanzen, Oxalsäure und Citronensäure. Ferner liefert sie mehrere alkaloidartige Körper: Alstonin oder Chlorogenin, ein brauner amorpher Körper; ferner Porphysin, ein weifses Pulver, nur in sehr kleinen Mengen darin enthalten; Porphyrosin (noch nicht näher untersucht) und Alstonidin, letzteres farblose, konzentrisch gruppierte Nadeln darstellend.

Atherosperma moschata (Victorien Sassafras), ein in Victoria und Tasmania vorkommender Baum, gehört zur Familie der Monimiaceen. Die Rinde des Baumes wirkt schweifs- und harntreibend, sie wird bei Asthma und anderen Lungenaffektionen angewandt, noch mehr jedoch und mit Erfolg als Sedativum bei Herzkrankheiten in Form einer Tinktur (1 : 5) in Dosen von 30 bis 60 Tropfen. Die angenehm bitter schmeckende Rinde enthält ein dem echten Sassafrasöl sehr ähnliches ätherisches Öl, ferner nach der Analyse von E. Zeyer ein nicht flüchtiges Öl, Wachs, Albumin,

Gummi, Zucker, Stärke, Buttersäure, Oxalsäure, aromatisches Harz, eisengrünenden Gerbstoff und ein Alkaloid, von Zeyer Atherospermin genannt.

Cryptocarya australis, Benth., zur Familie der Laurineen gehörig, ist eines giftigen Alkaloids wegen bemerkenswert, dasselbe ist in der anhaltend bitter schmeckenden Rinde enthalten, es krystallisiert aus seinen Lösungen als nadelförmige Krystalle in sternförmigen Massen aus. Warmblütigen Tieren verabreicht, verursacht es zunächst Atembeschwerden, dann Scheintod und führt schliefslich den Tod herbei; seine giftige Wirkung äufsert sich auch bei den zu den Reptilien gehörigen kaltblütigen Tieren.

Duboisia Hopwoodii, jetzt wohl bekannt unter dem Namen „Pituri“, gehört zu den Solaneen und liefert das Kaumittel der Ureinwohner Australiens. Die Droge wird in Form von Blättern, mehr oder weniger gepulvert und mit fein zerbrochenen Zweigen gemischt, zusammen ein braunes Kraut bildend, in den Verkehr gebracht. Die Pflanze findet sich im Innern aller australischen Kolonien, mit Ausnahme von Tasmania und Victoria, aber nicht häufig, so dafs sie von den Schwarzen gut bezahlt wird und als bequemes und gutes Tauschmittel gilt. Pituri in kleinen Mengen genossen gilt als mächtiges Stimulans, es besänftigt den Hunger und verleiht die Fähigkeit, lange Reisen ohne Ermüdung und mit wenig Nahrungsmitteln auszuführen. Die Eingeborenen benutzen es auch als Erregungsmittel, wenn sie in den Kampf ziehen. Prof. Liversidge isolierte aus der Pflanze ein braunes, flüssiges, scharfes, von Nikotin verschiedenes Alkaloid, dem er den Namen Piturin gab.

Duboisia myoparoides, von den Kolonisten „Cockwood“ oder „Elm“, von den Eingeborenen „Onungunabie“ und „Ngmoo“ genannt, ist eine Solanee, die narkotisch und berauschend wirkt. Die Eingeborenen gewinnen durch Anbohren des Stammes den Saft dieser in allen australischen Kolonien vorkommenden Pflanze, der Genufs desselben hat am folgenden Morgen einen Betäubungszustand zur Folge. Zweige der Pflanze werden in die Teiche geworfen, um die Aale zu berauschen und an die Oberfläche zu bringen. Die Blätter verdanken ihre Wirkung einem Alkaloid, „Duboisin“ genannt, welches nach Ladenburg jedoch mit Hyoscyamin identisch sein soll. Das Sulfat des Alkaloids bildet goldgelbe Blättchen und wird in der Augenheilkunde in Dosen von $^1/_{120}$ bis $^1/_{30}$ Gran angewendet. Es erweitert die Pupillen, wirkt rascher als Atropin, ist aber auch gefährlicher als letzteres.

Exaecaria agallocha ist eine baumartige Euphorbiacee Nordaustraliens, aus deren Rinde durch Einschnitte ein Milchsaft erhalten wird, der so scharf und flüchtig ist, dafs er bei aller Sorgfalt nicht gesammelt werden kann, ohne dafs man von demselben unangenehm belästigt wird. Die auftretenden Symptome äufsern sich in einem scharf brennenden Gefühl im Kehlkopf, Augenschmerzen und Kopfweh. Ein Tropfen davon ins Auge gebracht soll den Verlust des Augenlichts verursachen, er wird in Ostaustralien und Neu-Guinea zur Heilung gewisser eiteriger Geschwüre (Aussatz) verwendet, in Fiji dagegen wird der Patient mit dem Dampf des verbrennenden Holzes ausgeräuchert.

Guilandina Bonducella, eine Leguminose, findet in verschiedenen Gegenden Asiens ausgedehnte medizinische Verwendung. Die Samen derselben, „Molucca beans“ und „Nicker oder Bonduc-nuts“ genannt, sind äufserst bitter und bei den eingeborenen indischen Ärzten als kräftiges Tonicum sehr beliebt. Sie finden mit Gewürzen vermischt in Pulverform Anwendung bei Wechselfieber und gelten in Amboyna auch als Wurmmittel.

Petalostigma quadriloculare, ein Baum zur Familie der Euphorbiaceen gehörig, führt bei den Eingeborenen den Namen „Munteupen“,

aufserdem in Australien noch verschiedene Namen, wie „Crab-tree“, „Quinine-tree“, „Native-Quince“ u. a. Seine Rinde enthält einen wirksamen Bitterstoff und ein kampferartiges ätherisches Öl.

Piper Novae Hollandiae (Native Pepper), der Familie der Piperarceen angehörend, ist ein ausgezeichnetes tonisches Reizmittel für die Schleimhäute. Dr. Bancroft in Brisbane wendet dasselbe bei Gonorrhöe und anderen schleimigen Ausflüssen mit bedeutendem Erfolge an. Die Pflanze ist eine der gröfsten Kletterpflanzen Australiens, wie Epheu klettert sie bis zur Spitze der höchsten Bäume, ihre Wurzel erreicht dabei eine Dicke von 6 Zoll bis zu einem Fufs im Durchmesser. Das wirksame Prinzip kann mit Äther extrahiert werden und stellt dann eine bräunliche ölartige Flüssigkeit dar, die in Wasser nur zum Teil löslich ist, während das ungelöst gebliebene damit eine ölartige Emulsion gibt. In kleinen Mengen auf die Zunge gebracht, schmeckt es erwärmend, aromatisch und angenehm und wirkt schliefslich betäubend. Der Hauptfundort der Pflanze ist Queensland.

Sida rhombifolia (Luzerne genannt) gehört zur Familie der Malven, ist in Südaustralien einheimisch, wird aber gröfstenteils von den Eingeborenen Indiens bei Zehrung und auch bei Rheumatismus angewendet. Ein Infusum des Krautes soll die Ausdünstung befördern, die Blätter dienen als Umschlag bei Schlangenbissen und Insektenstichen. Bemerkenswert ist noch der grofse Schleimgehalt der Pflanze.

Smilax glycyphylla (Native Sarsaparilla) ist eine Liliacee, die schon in den allerfrühesten Zeiten in New South Wales medizinische Anwendung gegen Skorbut gefunden hat. Sie enthält neben einem zuckerartigen Stoff, dem Glycyphyllin, auch einen tonisch wirkenden Bitterstoff. Eine Abkochung der Blätter hat eine ähnliche Wirkung wie die Abkochungen der Wurzeln von Sarsaparilla officinalis, besitzt aber einen bedeutend angenehmeren Geschmack als letztere.

Thephrosia purpurea gehört der Familie der Leguminosen an und dient in den tropischen Ländern beim Fischfang als Betäubungsmittel der Fische. In Indien gilt die Pflanze als Abführmittel und Diureticum, sie findet dort Anwendung bei Husten, Engbrüstigkeit, Gallenfieber, Leber-, Milz- und Nierenkrankheiten. Die Eingeborenen empfehlen sie als Blutreinigungsmittel gegen Schwären und Finnen. Die Heimat der Pflanze ist Nord- und Südaustralien und Queensland. *(Pharm. Journ. Transact. III Ser. 946—949.)*

Für ein **neues Verfahren der Phosphordarstellung** ist A. Nicolle ein Patent verliehen worden. Natürliches oder künstliches Mineralphosphat wird zunächst mit Salpetersäure behandelt, hierauf wird Kaliumsulfat zugesetzt und hierdurch das Calcium als Sulfat ausgefällt und durch Filtration entfernt. Es wird dann in das Filtrat Mercuronitrat in genügender Menge eingetragen, wodurch Quecksilberphosphat gebildet wird. Letzteres wird dann mit Kohle einer Destillation unterworfen, wobei zunächst Quecksilber, dann Phosphor überdestillieren. *(Amer. Drugg., durch Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 948, p. 148.)*

Nach den Angaben von Dr. S. F. Landry (Med. Bull. July p. 209) ist der bei der Verdampfung des Saftes von **Sonchus oleraceus** zurückbleibende gummiartige Körper ein äufserst kräftig wirkendes Hydragogum; es kommt in seiner Wirkung dem Elaterium sehr nahe, bewirkt ausgiebige wässerige Entleerungen und wird bei Bauch- und Brustwassersucht mit Erfolg angewendet. Seine Anwendung erfordert jedoch einige Vorsicht, weil es wie Senna und Aloë Bauchgrimmen und Stuhlgang verursachen kann. Um dies zu verhindern und seine Reizwirkung auf die Schleim-

häute zu mildern, empfiehlt Dr. Landry, es in Verbindung mit Manna, Anis und Magnesiumcarbonat oder mit Aromaticis zu verabreichen. Die Dosis ist 2 bis 4 Gran. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 949, p. 162.)*

Über die zur Familie der Curcubitaceen gehörige **Gattung Luffa** hat John M. Maisch eine längere Abhandlung geschrieben. Als wichtigster Repräsentant wird zuerst Luffa aegyptiaca, Miller, angeführt, von der die sog. Luffaschwämme, die bei nassen und trockenen Abreibungen Verwendung finden, herstammen. Der mit starken, langen, spiralig gedrehten Ranken kletternde Stamm erreicht eine Länge von 20 bis 30 Fufs, trägt fünflappige rundlich-herzförmige Blätter und grofse gelbe Blüten. Die Luffaschwämme liefert das im Innern der 10 bis 20 Zoll langen und 2 bis 3 Zoll dicken elliptischen Frucht befindliche Fasergerüst.

Um dieselben zu erhalten, werden die reifen Früchte entweder an einem warmen, feuchten Orte mehrere Wochen lang aufbewahrt, wodurch das weichere Gewebe in Fäulnis übergeht und dann mit dem schleimigen Inhalt durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser entfernt werden kann; oder aber man entfernt den Inhalt, ohne die Frucht diesem Fäulnisprozesse auszusetzen, durch einen Längsschnitt in die Aufsenseite des Perikarps und durch geeignetes Auspressen und Auswaschen. Nach dem Trocknen besitzt das Netzwerk eine gelbliche oder hellgraue Farbe, ist, wenn auch biegsam, doch hart und rauh und zeichnet sich besonders durch seine Absorptionsfähigkeit für Flüssigkeiten aus, weshalb es auch zu Sohlen (Luffasohlen) Verwendung findet. Weniger Interesse bieten die übrigen namhaft gemachten Luffa-Arten, wie Luffa Petola, Seringe, Luffa pentandra und Luffa acutangula, deren unreife Früchte in China und den ostindischen Inseln gegessen werden. Vielfache medizinische Verwendung finden Luffa amara als Purgans und Brechmittel, Luffa Bindaal in Ostindien und Luffa spergulata in Brasilien als Mittel gegen Wassersucht. Der bittere faserige Fruchtinhalt von Luffa echinata, Roxb., wird in Indien in Substanz oder in Form eines Aufgusses als Heilmittel bei Kolik, Cholera und Schlangenbifs verabreicht. *(Amer. Journ. of Pharm. Vol. 60 No. 7, p. 332.)*

Maisöl, ein neues fettes Öl, wird gegenwärtig in Amerika in gröfseren Mengen dargestellt; J. U. Lloyd empfiehlt dasselbe vorzugsweise zur Herstellung von Ammoniaklinimenten, die mit Maisöl bereitet besonders schön ausfallen sollen. Da es in Amerika als Nebenprodukt erhalten wird, so stellt sich sein Preis niedriger als der anderer fetter Öle (Baumwollsamenöl), vor denen es sich aufserdem noch dadurch auszeichnet, dafs es in weit geringerem Mafse die Neigung besitzt, ranzig zu werden. Dargestellt wird das Öl aus den Maiskeimen, die bei der Fabrikation des Stärkemehls absichtlich aus vorteilhaften Gründen mit Hilfe einer Maschine abgesondert werden. Dieselben finden wegen ihres Reichtums an stickstoffhaltigen Stoffen als Viehfutter Verwendung, nachdem sie vorher von ihrem Fettgehalt, dem Maisöl, befreit worden sind.

Das Maisöl gehört zur Gruppe der nicht trocknenden Öle, ist von hellgelbbrauner Farbe und besitzt nach Curtman's Analyse in ungereinigtem Zustande ein spez. Gewicht von 0,916.

Seinem Oleïngehalt nach steht es zwischen Oliven- und Baumwollsamenöl in der Mitte. Mit Ammoniak liefert es eine gut fliefsende rahmartige Emulsion, die ihre Konsistenz nach gemachten Versuchen sehr lange Zeit hindurch unverändert beibehält. Mit Lösungen kaustischer Alkalien gibt es rasch eine weifse Seife. Nach der Analyse F. William's enthält das Maisöl 0,88 Proz. freie Fettsäuren, 96,70 Proz. Gesamtfettgehalt und 1,34 Proz. unverseifbare Schleim- und Eiweifsstoffe. *(Amer. Journ. of Pharm. Vol. 60 No. 7, p. 325.)*

Über **Saxifraga ligulata**, eine im Himalaya häufig vorkommende und daselbst als Heilmittel dienende Pflanze, berichtet David Hooper. Verwendung findet nur das Rhizom der Pflanze, welches in 1 bis 2 Zoll langen und etwa $^1/_2$ Zoll dicken Stücken in Indien in den Handel gebracht wird. Die äufsere Oberfläche ist braun, runzelig und schuppig, mit vielen Narben und Wurzelfasern besetzt; das Innere des Rhizoms ist dicht und hart, im Alter von rötlichem Aussehen, in frischerem Zustande heller, fast weifs. Unter dem Mikroskop sind zahlreiche Krystallkonglomerate und Stärkezellen bemerkbar. Das Rhizom besitzt einen schwach adstringierenden Geschmack und einen an Teer erinnernden, aber mehr aromatischen Geruch.

Authentische Muster des Rhizoms wurden von Dr. Dymock in Bombay an Mr. Hooper übersandt und von letzterem analysiert. Die Analyse des lufttrockenen und feingepulverten Rhizoms ergab auf Prozente berechnet folgende Zusammensetzung:

Durch Äther ausziehbarer, fettartiger, wohlriechender Körper, sowie bei 48° C. schmelzendes Wachs	0,92	Proz.
Gallussäure	1,17	„
Tannin	14,28	„
Glykose	5,60	„
Schleimstoffe	2,78	„
Metarabin, Eiweifsstoffe	7,85	„
Stärke	19,00	„
Calciumoxalat	11,61	„
Mineralsalze	3,80	„
Sand und unlöslicher Rückstand	21,38	„
Feuchtigkeit und Verlust	11,61	„
	100,00	Proz.

(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 947, p. 123.) *J. Sch.*

C. Bücherschau.

Physiologie oder die Lehre von den Lebensvorgängen im menschlichen und tierischen Körper, populär dargestellt von Dr. S. Rahmer. Stuttgart, Verlag von Otto Weisert.

Der Ausspruch, dafs das eigentliche Studium des Menschen immer der Mensch sein und bleiben werde, hat stets auch die ihm gebührende Anerkennung gefunden, und es hat sich namentlich in der neueren Zeit das Bestreben gezeigt, die Kunde von demselben nach seinem geistigen und körperlichen Leben hin den weitesten gebildeten Kreisen bekannt und vertraut zu machen. Unter den zahlreichen dadurch hervorgerufenen Werken möchten wir das obige hervorheben und empfehlen. Die uns vorliegenden Lieferungen behandeln in ihrem textlichen Teil die Physiologie des Stoffwechsels, nach den Seiten der Nahrungsmittel und der Ernährung hin, und bieten illustrativ vortreffliches. Die Sprache ist klar und wirklich populär, die Darstellung eine äufserst gewandte und gehaltvolle.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

1888. November.[1]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XV. Jahrgang, Bd. 226, Hft. 21. (3. Reihe, Bd. 26, Hft. 21.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin.

Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

Inhalt:

A. Originalmitteilungen.

Seite

Hermann Block, Die Bestandteile der Epheupflanze (Hedera helix) 953

Dr. Schaerges, Zur Blausäurebestimmung in Chloralcyanhydrat (Chloralcyanhydrin) 984

B. Monatsbericht.

Seite

M. Kyritz und C. Traub, Die Prüfung der Extrakte 987

C. Schwarz, Zur Prüfung des Kalium- und Natriumjodids auf Nitrate 988

M. Haupt, Über die allmähliche Abnahme des Sublimatgehaltes in Verbandstoffen . . 989

B. Fischer, Aufbewahrung u. Dosierung einiger neueren Arzeneimittel 991

L. de Koninck, Zur Darstellung von Chlorgas für Analysen 991

E. Goldmann und E. Baumann, Zur Kenntnis der schwefelhaltig. Verbindungen des Harns 992

Prof. E. Salkowski, Über die Farbenreaktionen des Eiweiſs 993

Bernh. Schuchardt, Zur Geschichte und Kasuistik des Lathyrismus 996

Prof. P. C. Plugge, Untersuchungen über Andromedotoxin, den giftigen Bestandteil der Ericaceae 997

C. Bücherschau.

Seite

Elemente der Experimental-Chemie. Ein methodischer Leitfaden für den chemischen Unterricht an höheren Lehranstalten. Von Dr. O. Lubarsch, ordentl. Lehrer am Friedrichs-Realgymnasium zu Berlin 999

Gaea, Centralorgan zur Verbreitung naturwissenschaftlicher und geographischer Kenntnisse, herausgegeben von Dr. H. Klein 999

Flora des Fürstentums Lüneburg, des Herzogtums Lauenburg und der freien Stadt Hamburg, von C. Nöldcke 1000

Ausgegeben den 15. November.

Alle Beiträge für das „Archiv“ sind an die Archiv-Redaktion (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin SW. 12, Zimmerstrafse No. 3/4, einzusenden.

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3400 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv“ entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Im Verlage von Oswald Seehagen in Berlin erschien soeben und ist durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Geschichte der neuesten Zeit

vom Wiener Kongrefs bis zur Gegenwart.

Von

Dr. Oskar Jäger.

Dritte durchgesehene und ergänzte Ausgabe. — 21. Auflage.

Mit zahlreichen historischen Abbildungen und Karten in Farbendruck.

3 Bände (119 Bogen gr. 8⁰) **brosch. 16 Mark,**

in 3 eleg. und dauerhaften **Original-Halbfranz-Einbänden Mark 20,50.**

— Die Bände können auch einzeln bezogen werden. —

Ein Buch, das bereits durch 20 Auflagen sich einen Freundeskreis von ca. **70 000 Abnehmern** erworben hat, bedarf wohl keiner Empfehlung: die Zahlen beweisen zur Genüge, dafs man kaum einen gewandteren und gründlicheren Lehrer der Geschichte der neuesten Zeit finden wird, als den Verfasser dieses Buches. Oskar Jäger **versteht es meisterhaft, Geschichte zu erzählen:** in lebensvoller, klarer Darstellungsweise schildert er mit Schärfe und Freimut, auf untrügliche Quellen gestützt, in dem Werke die Erscheinungen und Charaktere, die Thaten und Meinungen unseres so ereignisreichen Jahrhunderts; **wissenschaftliche Tiefe** und **künstlerische Abrundung** verbinden sich hier und machen das Buch zu einer **fesselnden Lektüre,** zu einem echten Hausbuche für die deutsche Familie. [*]

Bach & Riedel,

BERLIN S., Alexandrinenstr. 57.

Emailleschmelzerei u. Schriftmalerei.

FABRIK und LAGER

pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthschaften u. Gefässe.

Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien.

Ergänzung einzelner Standgefässe nach Muster. [27]

Medicinglas in sauberer Arbeit.

Reelle Bedienung. — Solide Preise.

ARCHIV DER PHARMACIE.

26. Band, 21. Heft.

A. Originalmitteilungen.

Mitteilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und pharmaceutischen Institut der Universität Erlangen.

8. Die Bestandteile der Epheupflanze (Hedera helix).

Von Hermann Block.

Der Epheu, Hedera helix, gehört zur Familie der Araliaceen. Er stammt wahrscheinlich aus Griechenland und ist von da über Italien nach Deutschland gelangt. Bei jenen Völkern hatten sich förmliche Epheukulten herausgebildet. Mit seinem Nebenbuhler, dem Weinstock, finden wir ihn als Attribut des Gottes des Frohsinns und der Freude überall da, wo Bacchus verehrt wurde. In Italien galt das Epheublatt im Lorbeerkranz als besondere Auszeichnung gefeierter Dichter, wie Horaz uns in seiner ersten Ode berichtet: „Me doctarum hederae praemia frontium — Dis miscent superis".

In der Mythologie der alten Ägypter liest man, dafs er dem Osiris geweiht war.

Bei derartiger Verehrung kann es nicht Wunder nehmen, dafs dem Epheu besondere Wirkungen zugeteilt wurden.

Becher aus Epheuholz veredelten und kräftigten den Wein; Löffel daraus schützten gegen Halskrankheiten. Blättern, Blüten und Früchten gestand man eine spezifische Heilwirkung zu. In Deutschland vertrieb man zur Zeit des Aberglaubens mit Epheuzweigen alle bösen Geister und bewahrte sich vor ansteckenden Krankheiten. Von vierzig bei uns kultivierten Arten stehen zwei im Vordergrunde: „Hedera hibernica und Hedera canariensis". Beide zeichnen sich vom wildwachsenden durch gröfsere Blätter aus, die bei varietas hibernica ziemlich hell und weich sind.

Obwohl der Epheu ein Kletterstrauch ist, tritt er doch hier und da baumartig auf. Abweichend von der Lehre des Heliotropismus führt von Mohl das Anlehnen des Epheus an die sich bietende Stütze auf einseitiges, nach der belichteten Fläche hin vorwiegend ausgeprägtes Wachstum zurück. Der Epheu ist kein Schmarotzer, der seiner Stütze, wenn diese ein Baum ist, Nahrung entzieht. Er klammert sich mit seinen Haftwurzeln nur in der äufseren Rinde fest und gelangen diese Wurzeln nur äufserst selten in das saftführende Gewebe. Im jugendlichen Zustande ist sein Wachstum ein spärliches, nimmt aber mit der Kräftigung der Wurzel beträchtlich zu. Erst nach längerer Wachstumsperiode, etwa im dreifsigsten bis vierzigsten Lebensjahre, erscheinen zum ersten Male im Herbste als einfache Dolden die grünlichgelben wohlriechenden Blüten. Die anfangs grünen Früchte bilden sich zur Reifezeit, im Frühjahr, zu schwarzen Beeren aus. Der Epheu erreicht ein sehr hohes Alter. Als Zeuge dafür findet sich in Montpellier ein Exemplar, das über 400 Jahre zählen dürfte und dessen Hauptstamm am Fufse ungefähr 2 m Umfang hat.

Die Epheufrucht.

Jandaus[1]) untersuchte die Epheufrucht, die nach ihm aus 60 Proz. Fruchtfleisch und 40 Proz. Samen besteht. Im Fruchtfleisch ist ein dunkelroter Farbstoff enthalten, der durch Ammoniak grün, durch Salzsäure rot gefärbt wird. Aufserdem enthält dasselbe Traubenzucker, Gummi, ein amorphes, grüngelbes Harz von anfangs süfslichem, dann scharf kratzendem Geschmacke, Eiweifs, Faserstoffe und Mineralbestandteile, auch 70 Proz. Wasser. In dem Samen wies er nach ein fettes Öl, Eiweifsstoffe, eine eigentümliche Substanz von widerlich-kratzendem Geschmack, Farbstoff, Mineralbestandteile und 59 Proz. Wasser.

Aufserdem haben Vendamme und Chevalier[2]) aus den Epheufrüchten ein Alkaloid gewonnen, das sie an Apfelsäure gebunden fanden und mit dem Namen Hederine belegten. Die Existenz eines solchen Alkaloides wird von Davies[3]) stark angezweifelt. Auch ist seitdem desselben nie wieder Erwähnung gethan worden.

---

[1]) Deutsch-Amerikanische Apotheker-Zeitung, Jahrg. VII No. 2, New-York, 1. April 1886.

[2]) Journ. de Chimie medic. T. 6, p. 581.

[3]) The Pharm. Journ. and Transact. III. Ser. Vol. 7, p. 225.

Die von Jandaus in den Samen gefundene grünlich-gelbe Substanz von widerlich-kratzendem Geschmacke hatte Posselt[1]) bereits 1849 als Hederasäure charakterisiert, die mit einem gerbstoffähnlichen Körper, der Hederagerbsäure, verunreinigt sei.

a) Hederasäure.

Posselt erhielt die Hederasäure, indem er die mit Wasser erschöpften Samen wiederholt mit Alkohol auskochte, den Alkohol bis zum vierten Teil abdestillierte und dann erkalten liefs. Es schied sich eine gelbe, undeutlich krystallinische Substanz, unreine Hederasäure, ab. Durch Zufall erhielt er sie aus einem Gemisch von Alkohol und Äther in feinen weifsen Nadeln und Blättern krystallisiert, später jedoch in diesem Zustande nie wieder. Er charakterisierte diese Säure folgendermafsen: Die alkoholische Lösung reagiert schwach sauer. In Wasser und Äther ist die Säure unlöslich. Aus konzentrierter alkoholischer Lösung wird sie durch Äther abgeschieden. Sie ist geruchlos und hat den Geschmack nach Epheusamen. Mit Basen vereinigt sie sich zu neutralen Salzen und treibt Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus.
Die Salze konnten nicht krystallinisch erhalten werden, sondern bildeten Gallerte. Er erhielt Salze mit Ca, Ba, verschiedene mit Blei und auch ein solches mit Silber.

Die Säure enthält 5,4 Proz. Krystallwasser, schmilzt in der Wärme nicht, verbreitet einen eigentümlichen brenzlichen Geruch und wird unter Hinterlassung von Kohle vollständig zerlegt. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sie sich purpurrot und hält diese Farbe längere Zeit an.

Hutchinson und Davies fanden auf dem von Posselt angegebenen Wege gegenteilige Ansichten in folgenden Punkten:

> „Der Körper ist amorph, rötet blaues Lackmuspapier nicht; wohl aber reagiert die bei seiner Darstellung gewonnene Mutterlauge sauer.
>
> Mit Ca, Ba, Na, K, Al, Cu, Ag konnten keine Salze erhalten werden.
>
> Die Ammoniakverbindung wurde dargestellt, doch enthielt dieselbe so wenig Ammoniak, dafs dieses nicht quantitativ bestimmt werden konnte.“

---

[1]) Notizen über die Bestandteile der Epheusamen; Annalen d. Pharm. u. Chemie Bd. 69, p. 62.

Aus allen diesen Resultaten ziehen beide obengenannten den Schlufs, dafs Posselt einen unreinen Körper unter den Händen gehabt hat und letzterer überhaupt keine Säure ist.

Nach Davies verliert die Substanz bei 100° 4,82 Proz. Wasser.

Nach seiner Angabe sind drei Elementaranalysen von der Hederasäure veröffentlicht; zwei von Posselt 1849:

I.	II.
66,49 C	66,43 C
9,50 H	9,41 H
24,01 O	25,16 O,

und eine von Hartsen im April 1875:[1])

63,44 C
10,40 H
26,16 O.

Davies hat beide Säuren für identisch erklärt, wahrscheinlich auf Grund der übereinstimmenden Farbenreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure und der Reduktionsfähigkeit von Fehling'scher Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. In Wirklichkeit lag aber Hartsen ein ganz und gar von Posselt's Hederasäure verschiedener Körper vor, der, wie weiter unten gezeigt wird, nichts anderes war als ein Gemisch von Glykosid, Glykose und verschiedenen anderen Stoffen.

Davies fand die nach Posselt's Gang gefundene Substanz sehr schwer verbrennbar.

Die Analysen ergaben im Mittel folgendes Resultat:

67,66 C
9,27 H
23,07 O.

Theorie nach der Formel $C_{16}H_{26}O_4$ berechnet:

68,08 C
9,22 H
22,70 O.

---

1) Eine neue Substanz in den Epheublättern III. R. Bd. 6, p. 299.

Die Formel wird bestätigt durch eine dargestellte Nitroverbindung von folgender Zusammensetzung:

58,51 C
7,58 H
4,66 N
29,25 O,

berechnet nach der Formel $C_{16}H_{25}(NO_2)O_4$. Der Körper ist löslich in Chloroform, in dem die Hederasäure unlöslich, und verliert über Schwefelsäure 4,03 Proz. Wasser. Ein Bromderivat ist ebenfalls von Davies dargestellt, aber nicht untersucht.

Weiter machte er die Bemerkung, dafs die Substanz für sich erhitzt verkohlt, ohne vorherige Verflüchtigung von Dämpfen. Die darauf sich bildende schwarze Flüssigkeit gibt Dämpfe ab, deren Verdichtungsprodukte zwei oder mehrere fettähnliche, in Alkohol und Äther lösliche Substanzen zu sein scheinen. Sie sind von teerähnlichem Geruch.

Die fettige Substanz reagiert mit keinem gebräuchlichen Reagens, aber mit HNO_3 ist eine Nitroverbindung dargestellt und mit Wasser gefällt.

Davies hielt nun

1. seinen nach Posselt dargestellten und von jenem als Hederasäure bezeichneten Körper,
2. Posselt's Hederasäure,
3. das von Hartsen aus den Blättern erhaltene Produkt und
4. Kingzett's aus den Blättern dargestellten Körper[1])

für identisch. Es scheinen ihm hierzu die roten und violetten Farben beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure und ferner die glykosidähnliche Natur der Körper Veranlassung gegeben zu haben.

Bereits Vernet[2]) wies nach Wiederholung der von Hartsen angegebenen Versuche darauf hin, dafs letzterer kein chemisch einheitliches Individuum vor sich gehabt hatte. Dasselbe läfst sich auch von den Versuchen Kingzett's behaupten, welcher seinen Körper mit dem von Hartsen dargestellten identifizierte.

---

[1]) Kingzett, Pharm. Journ. and Transact. III. Ser. Vol. 8, p. 205 und 206.

[2]) Bulletins de la société chimique de Paris Tome XXXV, p. 231.

Es können jetzt nur noch Zweifel über die Angaben Posselt's und Davies' bestehen, zu deren Erledigung folgende Versuche angestellt wurden.

Vorher sei noch bemerkt, daſs zu diesen Versuchen nur Samen von unreifen, im Februar gepflückten Früchten zugänglich waren.

Die zerkleinerten Samen wurden mit absolutem Alkohol angefeuchtet und mit Petroläther extrahiert. Nachdem dieser abfiltriert war, wurde zur weiteren Extraktion gewöhnlicher Äther verwendet.

Letzterer Auszug wurde mit dem Petrolätherauszug vereint, wobei sich eine schön weiſse, leichte, flockige Masse ausschied, die man im ersten Augenblicke hätte für ein Fett halten können, wäre die Ausscheidung nicht aus ätherischer Lösung erfolgt.

Die sofortige Vermutung, daſs der zum Anfeuchten der Samen verwendete Alkohol die von Posselt auf anderem Wege gefundene Hederasäure in Lösung gehalten und beim Eingieſsen in viel Äther fallen gelassen habe, sollte sich bestätigen.

Durch wiederholtes Lösen in Alkohol, Behandeln mit Tierkohle und Fällen mit Äther wurde der Körper gereinigt. Derselbe zeigte sich feucht schön weiſs, war aber nach dem Trocknen etwas gelblich gefärbt und amorph.

Der Körper schmilzt gegen 223° und zeigt im Wesentlichen die von Davies angegebenen Eigenschaften. Er reagiert vollständig neutral. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt er eine schön rote Farbe, die, was betont werden muſs, nach längerem Stehen oder sofort beim stärkeren Erhitzen in eine violette übergeht. Es sind somit Posselt's rote und Davies' violette Farbenreaktionen für identisch zu erklären, da Verschiedenheiten nur in der Beobachtung beruhen.

In Wasser ist der Körper wenig löslich; er schäumt beim Schütteln damit saponinartig. In Äther und verdünnter Schwefelsäure ist er unlöslich, löslich aber in heiſsem Alkohol, aus dessen konzentrierter Lösung er sich beim Erkalten abscheidet.

Der Körper, längere Zeit mit Wasser gekocht, blieb unverändert; die wässerige Lösung reduzierte Fehling'sche Lösung nicht. Nach längerem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zeigte sich schwache Reduktion der Kupferlösung. Die Reduktion blieb aber aus bei vorheriger Behandlung mit Kalilauge und nachherigem Kochen mit Fehling. Es schied sich die Substanz beim Erkalten in weiſsen Flocken ab.

Von Kalilauge wird der Körper nicht gelöst. Auch gibt er keine Salze mit Ca und Ba. Mit Ammoniak übergossen gelatiniert er. In konzentrierter Salpetersäure löst er sich beim Erwärmen auf. Nach kurzem Kochen damit scheidet sich beim Eingiefsen in kaltes Wasser eine gelbliche Substanz ab, die beim Erhitzen auf dem Platinbleche schwach verpufft und stickstoffhaltig ist.

Eine Elementaranalyse des allerdings noch etwas gefärbten Körpers, der aber wegen der geringen Quantität, die zur Verfügung stand, nicht weiter gereinigt wurde, ergab folgende prozentische Zusammensetzung:

Angewandte Substanz 0,261 bei 100° getrocknet:

67,23 C
9,23 H
23,54 O.

Berechnet nach der Formel $C_{16}H_{26}O_4$:

68,08 C
9,22 H
22,70 O.

Die Verbrennung ging nur sehr langsam vor sich.

Durch die erhaltenen Resultate sind Davies' Angaben im wesentlichen bestätigt. Der hier vorliegende Körper, welcher eine auffallende Reaktionslosigkeit zeigt, besitzt vollkommen indifferenten Charakter und verdient unter keiner Bedingung die Bezeichnung Hederasäure.

Die mit Äther erschöpften Samen wurden weiter mit Alkohol ausgekocht und derselbe bis auf ein kleines Volumen abdestilliert. Die gelbe Lösung schied beim Erkalten noch kleine Mengen desselben indifferenten Körpers in Form von gelben Flocken ab, die wie oben angegeben gereinigt wurden.

Die von diesem Körper getrennte Flüssigkeit zeigte saure Reaktion und auf Zusatz von Eisenchlorid eine Grünfärbung, die nach Posselt durch die Anwesenheit eines gerbstoffähnlichen Körpers, die

b) Hederagerbsäure,

hervorgerufen wird.

Zur Darstellung einer konzentrierten, wässerigen Lösung derselben wurden die mit Äther und Alkohol behandelten Säuren mit Wasser

ausgekocht und der Auszug nach Zusatz von Essigsäure mit Bleiacetat versetzt. Aus dem Filtrate fiel durch Ammoniak die Bleiverbindung der Hederagerbsäure als schöne gelbe Masse aus, die durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Die wässerige Lösung wurde durch Alkalien schön gelb, mit Eisenchlorid grün gefärbt. Mit Baryt- und Bleisalzen entstanden gelbe Niederschläge.

Die Hederagerbsäure reduziert ammoniakalische Kupferlösung.

Es stehen diese Angaben in voller Übereinstimmung mit denen von Posselt.

Posselt hatte ferner im ätherischen Auszuge des Samen zwei Fette nachgewiesen, von denen das eine ein flüssiges, das andere ein festes ist. Er trennte das in der Kälte erstarrte Gemisch durch Auspressen zwischen Fliefspapier. Das flüssige Fett verseifte sich leicht und das daraus dargestellte Bleisalz war in Äther löslich. Er hält es darum für Ölsäure.

Die Verseifung des festen Fettes erreichte er erst durch Schmelzen mit Kali. Der klare Seifenleim wurde durch mehrmaliges Aussalzen gereinigt und mit Weinsäure zerlegt. Die erhaltene Fettmasse erstarrte krystallinisch und war von weifser Farbe. Sie krystallisierte aus Alkohol in ansehnlich perlmutterglänzenden Blättchen.

Die gereinigte Säure zeigte einen Schmelzpunkt von 30°. Sie zerlegt kohlensaures Natron und ihre alkoholische Lösung liefert mit salpetersaurem Silber einen blendend weifsen Niederschlag.

Posselt hält dieselbe, angesichts des konstanten Schmelzpunktes und nach dem Aussehen, für eine besondere Fettsäure. Es sind im Wesentlichen Posselt's Versuche wiederholt und richtig befunden. — Aufserdem wurde die Gegenwart von Glycerin nach Verseifung der beiden Fette konstatiert.

Die Verseifung des festen Fettes, das übrigens nur in den reifen Samen vorzukommen scheint, erfolgte nur schwierig, aber doch schon beim wiederholten Eindampfen mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade. — Die Bleisalze beider Säuren sind in Äther löslich. Die Gegenwart von Glycerin wurde auf folgende Weise festgestellt:

> „Die nach dem Aussalzen der Seifen erhaltene wässerige Lösung wurde nach Sättigung mit Kohlensäure zur Trockne

gebracht, der Rückstand mit Alkoholäther ausgezogen und letztere verdunstet. Zurückblieb eine ziemlich farblose Flüssigkeit von süfsem Geschmacke. Mit saurem schwefelsaurem Kali erhitzt entwichen stechend riechende Dämpfe von Akroleïn. Drei Tropfen einer Kupfersulfatlösung mit zwei Tropfen des vermeintlichen Glycerins vermischt blieben auf Zusatz von zwei Tropfen Kalilauge vollständig klar.“

Auf Grund dieser Reaktion und des süfsen Geschmackes konnte kein Zweifel mehr über das Vorhandensein von Glycerin obwalten.

c) Cholesterin.

Bei der Untersuchung der ätherischen Lösung der Früchte wurde die Gegenwart von Cholesterin festgestellt. Es wurde nach dem Verfahren von Hoppe-Seyler erkannt.

Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde mit Kalilauge gekocht (alkoholische Kalilauge), die überschüssige Lauge mit Kohlensäure gesättigt und unter Zufügung von Sand zur Trockne gebracht. Sodann wurde die Masse zerrieben und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Entfernung des letzteren hinterblieb eine fettige (vom unverseiften Fett herrührende), mit wenig Seife gemischte Masse. Dieselbe wurde mit heifsem Alkohol ausgezogen und die erhaltene Lösung langsam verdunstet.

Der Rückstand enthielt noch etwas Fett und Seife.

Unter dem Mikroskop wurden in ihm blätterige Krystalle erkannt, die mit konzentrierter Schwefelsäure und einer Spur Jodlösung eine violette Farbe gaben. Dieselbe ging bald in grün und rot über.

Eine Probe mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt färbte dieselbe rot. Die Farbe ging auf Wasserzusatz in grün und gelb über. Etwas von der Masse mit Chloroform gelöst und mit einem gleichen Volumen Schwefelsäure versetzt gab eine rote Chloroformschicht. Die darunter stehende Schwefelsäure fluoreszierte grün.

Das Fruchtfleisch.

Das Fruchtfleisch der schon etwas gefärbten, aber noch nicht reifen Früchte gibt einen braungelben Ätherauszug, der nach Entfernung des

Äthers eine braungelbe, balsamähnliche Masse hinterläfst. Dieselbe riecht stark aromatisch und ist von äufserst widerlichem, kratzendem Geschmacke.

Mit Kalilauge verseift sie sich nicht. In Äther und heifsem Alkohol ist sie löslich. Mit Kalilauge geschmolzen tritt ein deutlich an Sabina erinnernder Geruch auf. Die Schmelze zeigt keine Phenolreaktion. Das mit Äther erschöpfte Fruchtfleisch gibt eine alkoholische Lösung, die in durchfallendem Lichte rot, in auffallendem grün erscheint. Dieselbe eingeengt und mit Äther versetzt scheidet einen schönen blauroten Farbstoff aus, der in Wasser und Alkohol löslich ist. Er reagiert neutral und gibt mit Säuren eine schöne rote Farbe, die auf Zusatz von Ammoniak in Grün übergeht. Mit Eisenchlorid und neutralem essigsauren Blei entsteht ebenfalls Grünfärbung, mit basisch-essigsaurem Blei aber ein grüner Niederschlag. Mit Kaliumferrocyanat färbt er sich rot. Durch nascierenden Wasserstoff verändert sich der Farbstoff nicht. Er zeigt für sich kein Absorptionsspektrum, wohl aber tritt auf Zusatz von Salzsäure Absorption ein in Grün und Ultrablau. Die wässerige Lösung eingedampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt, hinterläfst Flocken, die sich in Wasser mit violetter Farbe lösen. Der alkoholische Teil ist rot gefärbt. Es besteht sonach der Farbstoff der Epheufrüchte aus einem violetten in Wasser und einem roten in Wasser und Alkohol löslichen Teile.

Die Epheublätter.

a) Hederaglykosid.

Kingzett[1]) wies in den Epheublättern einen Körper nach, der den angegebenen Reaktionen zufolge sich als ein Glykosid erwies. Er glaubte ihn mit dem von Hartsen im Jahre 1875[2]) in den Epheublättern gefundenen Körper identisch.

Hartsen hatte auch in den Blättern von Hedera helix einen saponinartigen, aber in Wasser schwer löslichen Körper gefunden, der höchst wahrscheinlich auch nur gelatiniertes Glykosid gewesen sein dürfte.

---

1) Pharm. Journ. and Transact. III. Ser. Vol. 8, p. 205 u. 206.
2) Archiv d. Pharm. III. R. Bd. 6, p. 299.

Aber schon J. König, der Hartsen's Glykosid untersuchte und durch die Elementaranalyse folgende Zahlen fand:

63,44 C
10,40 H
26,16 O,

deutete an, daſs die ihm vorliegende Substanz wahrscheinlich ein Gemenge sei.

Vernet[1]) nahm die Arbeit Hartsen's wieder auf und ermittelte, daſs dessen Körper ein gleichmäſsiges Gemenge gewesen ist von Glykosid, Glykose, Chlorophyll und mehreren anderen Stoffen.

Vernet gibt zur Reindarstellung des Glykosids folgendes Verfahren an:

„Man bereitet sich einen alkoholischen Auszug aus den gut zerkleinerten und mit kochendem Wasser vollständig erschöpften Blättern. Dieser Auszug wird gepulvert und mit Benzin in der Kälte behandelt. Der verbleibende Rückstand wird sodann mit kochendem Aceton aufgenommen, aus dem er sich beim Erkalten wieder ausscheidet. Durch Waschen mit kaltem Aceton und Umkrystallisieren mit Alkohol wird der Körper gereinigt."

Derselbe bildet schöne weiſse Nadeln, schmilzt bei 233°, ist unlöslich in Wasser, Chloroform und Petroläther, wenig löslich in kaltem, leichter in kochendem Aceton, Benzin und Äther, am besten in kochendem Weingeist löslich. Auch Alkalien lösen ihn beim Erwärmen auf. Die weingeistige Lösung dreht nach links. Der Drehungskoëffizient ist $[\alpha] D = -47{,}5$, beobachtet bei 22° unmittelbar nach der Lösung in Alkohol. Erhitzt verbrennt er, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Der Körper reduziert alkalische Kupferlösung nicht, wohl aber nach dem Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure.

Mit 4 Proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, spaltet er sich in einen neutralen Körper und 28,3 Proz. einer nichtgärungsfähigen Zuckerart. Der Zucker reduziert Fehling'sche Lösung und dreht unmittelbar nach seiner Lösung in Wasser $[\alpha] D = +98{,}58$, am anderen Tage nur noch $+76{,}2$.

Der Spaltungskörper erwies sich unter dem Mikroskop als schöne Prismen. Er schmilzt bei 278 bis 280° und löst sich in denselben

[1]) Bulletin de la société chimique Tome XXXIV, p. 231.

Lösungsmitteln als das Glykosid, schwerer jedoch in Alkohol, gar nicht in Kalilauge.

Er dreht $[\alpha] D = + 42^0$ C.

Vernet gibt dem Glykosid nach seinen Analysen die Formel $C_{32}H_{54}O_{11}$

$$= 62{,}54 \text{ C}$$
$$8{,}79 \text{ H}$$
$$28{,}67 \text{ O}$$

und läfst die Spaltung nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$C_{32}H_{54}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{26}H_{44}O_6.$$

Anstatt der 28,3 Proz. gefundenen Zuckers nimmt er 29,2 Proz. an.

Zunächst wurde nun versucht, das Glykosid nach obiger Vorschrift zu erhalten, und zu dem Zwecke 3 kg Epheublätter in Arbeit genommen.

In dem stark gefärbten alkoholischen Auszuge waren nach dem Verdunsten unter dem Mikroskop nadelförmige Krystalle zu erkennen. Nach Behandlung mit Benzin, das sich gelb gefärbt hatte, zeigte es sich, dafs Aceton nur verhältnismäfsig geringe Mengen des Glykosids aufnahm, selbst in der Siedehitze, und einen Teil davon wieder fallen liefs beim Erkalten. Es mufste nun das Aceton bis auf ungefähr ein Viertel seines Volumens abdestilliert werden, ehe eine weitere Krystallausscheidung eintrat. Das gesammelte Glykosid war aber noch unrein. Die Reinigung desselben wurde nun durch wiederholtes Krystallisieren aus Alkohol versucht, Tierkohle als Entfärbungsmittel benutzt. Immer schieden sich noch unreine Krystallisationen aus, die nur durch Umkrystallisieren aus Aceton zu reinigen waren.

Der alkoholische Auszug der Blätter wurde weiter nach dem Behandeln mit Tierkohle mit alkoholischer Bleiacetatlösung versetzt. Es ging das Glykosid mit übrigen fremden Körpern in den Niederschlag und wurde nach Zerlegung des letzteren mittels Schwefelwasserstoff mit den Beimengungen zugleich von den Lösungsmitteln wieder aufgenommen. Ebenso erfolglos erwies sich die Reinigung mit Chloroform, indem das Glykosid unlöslich ist.

Fraktionierte Fällung aus alkoholischer Lösung mittels Wasser, sowie Abscheidung der alkoholischen Lösung durch Säuren führte ebenfalls zu keinem Resultate.

Nach mancherlei Mifserfolgen wurde folgende Darstellungsmethode als die zweckmäfsigste festgestellt:

> Die Blätter werden mit heifsem Wasser vollständig erschöpft und nach dem Auspressen mit 90proz. Alkohol unter Zuhilfenahme von Wärme extrahiert. Der alkoholische Auszug wird mit Tierkohle wiederholt behandelt und dann der Alkohol durch Destillation entfernt. Der Rückstand wird mit wenig Alkohol wieder in Lösung gebracht und diese siedend heifs unter Umrühren so weit verdampft, bis reichliche Krystallausscheidung eintritt. Den Krystallbrei bringt man nun schnell auf einen Heifswassertrichter und saugt die Mutterlauge ab. Man wäscht dann noch mit wenig kaltem Alkohol nach.

Wird letzte Operation noch einmal wiederholt und dann mit kaltem Aceton gut ausgewaschen, so erhält man ein reines Präparat.

Das zur Elementaranalyse verwendete Präparat war noch einmal mit Aceton und dann mit Alkohol umkrystallisiert.

Bei der Schwierigkeit, mit welcher der dem Glykosid anhaftende Körper entfernt werden kann, ist es sehr leicht erklärlich, dafs Kingzett und Hartsen keinen chemisch einheitlichen Körper erhielten.

Für die ferneren Versuche gelangte ein Material zur Verwendung, dessen Rohdarstellung die Fabrik von H. Tromsdorff-Erfurt übernommen hatte.

Die Eigenschaften des so dargestellten Glykosides wurden mit den von Vernet angegebenen übereinstimmend gefunden. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es nach einiger Zeit in der Kälte eine schön violette Farbe, die sogleich eintritt beim Erwärmen oder unter Hinzufügung einer Spur Wasser. Der Umstand, dafs bei vielen Glykosiden im trockenen Zustande nach Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure und auch mit Phosphorpentoxyd und Zinnchlorür eine rote resp. violette Farbe auftritt, berechtigt zu dem Schlusse, dafs diese Erscheinung nicht, wie für Convolvulin z. B. von Draggendorff behauptet wird, zurückzuführen ist auf Wasserzuführung, sondern auf Wasserabspaltung. Bei Convolvulin wird als besonders mafsgebend für die Wasseraufnahme angeführt, dafs die Reaktion schneller hervorgerufen wird durch Hinzufügung einer Spur Wasser zur konzentrierten Schwefelsäure. Es findet aber dabei naturgemäfs eine Wärmeentwickelung statt. Da nun, wie oben gezeigt, die Reaktion mit konzentrierter

Schwefelsäure sowohl als auch mit Phosphorpentoxyd und Zinnchlorür durch Wärmezufuhr schnell eintritt auch ohne jegliches Wasser, so dürfte nicht obige Spur Wasser, sondern auch nur die durch dasselbe bei der Vereinigung mit Schwefelsäure veranlafste Wärme als beschleunigendes Agens anzusehen sein.

Die violette Farbe, durch Schwefelsäure hervorzurufen, geht mit mehr Wasser in Berührung in blau über und verschwindet endlich.

Schön zeigt sich diese Reaktion in folgendem Versuche:

Überschichtet man in einem Probierröhrchen die durch das Glykosid violett gefärbte Schwefelsäure mit Wasser, so zeigt sich an der Berührungsfläche eine schöne blaue Zone.

Die alkoholische Lösung des Glykosides scheidet dasselbe auf Zusatz von Wasser gallertartig aus. Dieselbe Erscheinung zeigt eine stark konzentrierte alkoholische Lösung beim Erkalten. Das Glykosid mit Wasser geschüttelt schäumt stark (Hartsen's saponinartiger Körper).

Erwärmt sowohl als auch über Schwefelsäure verlieren die Krystalle Krystallwasser. Zur Bestimmung desselben wurde Material angewendet, das aus Alkohol krystallisiert, mit Äther vom Alkohol befreit und eine halbe Stunde bei 25 bis 30° zur Verdunstung des Äthers bei Seite gestellt war.

Es verloren im Exsiccator:

0,6863 an Wasser 0,0188 = 2,74 Proz.
0,8215 „ „ 0,0249 = 3,03 „

Bei 100° C. im Trockenschranke:

0,566 an Wasser 0,0143 = 2,25 Proz.
0,471 „ „ 0,0138 = 2,92 „

Es wurde also im Durchschnitt gefunden Krystallwasser: 2,8 Proz., ein Molekül auf die Formel: $C_{32}H_{54}O_{11} + H_2O$. Berechnet ist = 2,84 Proz.

Die Elementaranalyse des bei 100° getrockneten Materials gab folgende prozentische Zusammensetzung:

I.	II.
62,20 C	62,42 C
8,78 H	8,88 H
29,02 O	28,70 O.

Es ergibt dies im Durchschnitt:

62,31 C
8,38 H
28,86 O.

Berechnet auf die Formel $C_{32}H_{54}O_{11}$:

62,54
8,79
28,67.

Bei der Spaltung des Glykosides wurde 4proz. Schwefelsäure verwendet. Die Spaltung erfolgte nur allmählich und war erst nach Verlauf von acht Tagen eine vollständige.

Der ungelöste Spaltungskörper wurde von der Lösung getrennt und im Filtrat die Schwefelsäure durch kohlensaures Baryum entfernt.

Der Zucker, nach der Methode Fehling ermittelt, wurde auf Dextrose berechnet. Es ergaben:

1. 0,641 Substanz = 0,1858 Zucker = 29 Proz.
2. 0,9794 „ = 0,277 „ = 28,3 Proz.
3. 0,9380 „ = 0,264 „ = 28,15 Proz.

Es ergibt dies im Mittel = 28,48 Proz.

Im geschlossenen Rohre unter Druck behandelt verändert sich das Glykosid erst bei 150 bis 160°. Es ist zu bemerken, dafs sich dabei das Glykosid im Wasser gelöst hatte und beim Erkalten gelatinierte. Geschüttelt mit Äther schieden sich schön ausgebildete, grofse Nadeln von unverändertem Glykosid ab.

Eine Einwirkung von Diastase auf den Körper findet nicht statt. Die Diastase war zu diesem Versuche nach der Faulenbach'schen Methode durch Behandeln von zerkleinertem frischen Malze mit Wasser und Glycerin gewonnen. Der bei obiger Spaltung erhaltene Zucker krystallisierte beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in warzenförmigen Krystallen.

Der Spaltungskörper verhält sich gegen Lösungsmittel ziemlich resistent. Er löst sich nur schwer in siedendem Aceton und Alkohol, aus dessen Lösung nach der Konzentration bis auf ein Viertel seines Volumens er sich in sehr schönen, grofsen, wohlausgebildeten, rhombischen Prismen ausschied. Dieselben mit konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme behandelt, geben eine schöne orangegelbe Farbe. Sie enthalten

kein Krystallwasser und verändern sich erst bei 282°, während sie bei 287° vollständig schmelzen. — Der Körper ist auf Platinblech erhitzt vollständig flüchtig.

Seine Verbrennung erfolgt sehr langsam und gab folgende Zahlen:

1. 0,2812 Substanz = 74,83 C
9,69 H
15,48 O.

2. 0,330 Substanz = 74,95 C
9,98 H
15,07 O.

Es ergibt dies im Durchschnitt:

74,89 C
9,88 H
15,23 O.

Berechnet auf die Formel $C_{26}H_{40}O_4$:

75,14 C
9,61 H
15,25 O.

Nach Berthelot nun sind die Glykoside analog seinen aus Zucker und organischen Säuren zusammengesetzten Sacchariden als Ester aufzufassen. Diese Ansicht wird unterstützt durch die Untersuchungen Schützenberger's, dem es gelang, auf synthetischem Wege Glykoside darzustellen. Die bei ihrer Spaltung neben Glykose auftretenden Verbindungen müssen nicht unbedingt Säuren sein, sondern können den verschiedenartigsten Körperklassen angehören, und sind daher besser die Glykoside nicht als ester-, sondern als ätherartige Derivate der Glykosen aufzufassen. Diesem ihrem Charakter entspricht die Thatsache, dafs bei ihrer Spaltung Wasser aufgenommen wird.

Bei Hesperidin und anderen, bei denen es bis jetzt nicht gelungen, eine Wasseraufnahme nachzuweisen, findet dies wahrscheinlich in dem Auftreten von sekundären Produkten eine Erklärung, ähnlich wie beim Salicin, das sich scheinbar glatt in Zucker und Saliretin spaltet. Letzteres aber hat sich erst nachträglich unter Wiederabspaltung von Wasser aus dem als primäres Spaltungsprodukt auftretenden Saligenin gebildet.

$$\underset{\text{Salicin.}}{C_{13}H_{18}O_7} = C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Saliretin.}}{C_7H_6O}$$

$$\underset{\text{Salicin.}}{C_{13}H_8O_7} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Saligenin.}}{C_7H_8O_2}$$

Es kann diese Wasserabspaltung aber auch im Zuckermolekül erfolgen und findet dies namentlich bei denjenigen Glykosiden statt, in denen die Spaltung schon durch blofses Erhitzen bewirkt werden kann. So wird das Aesculin zerlegt in Aesculetin und Glykosan, das Anhydrid der Glykose.

Das vorliegende Hederaglykosid gibt, wie oben gezeigt ist, bis 100^0 erwärmt ein Molekül Krystallwasser ab. Es war nun die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs es noch weitere Moleküle enthalte, ähnlich dem Naringin, Amygdalin, Quercitrin, die erst bei höherer Temperatur ihr letztes Krystallwasser verlieren.

In der That trat bei Steigerung der Temperatur bis auf 150^0 ein ferneres Molekül Wasser aus, allerdings nur sehr allmählich, wie es auch bei Quercitrin der Fall ist. Die Zusammensetzung des Hederaglykosides findet daher durch folgende Formel ihren Ausdruck:

$$C_{32}H_{52}O_{10} + 2H_2O;$$

auf das bei 100^0 behandelte Material durch:

$$C_{32}H_{52}O_{10} + H_2O.$$

Diese Formel wird bestätigt durch die prozentische Zusammensetzung des Spaltungskörpers, die sich mit der Formel $C_{26}H_{40}O_4$ vollkommen in Einklang bringen läfst. Es wäre darnach zur Bildung des Glykosides aus dem Spaltungskörper ein Molekül Zucker erforderlich, entsprechend einem Prozentgehalte von 29,3. Es haben nun auch die quantitativen Zuckerbestimmungen einen jener Zahl sehr nahekommenden Wert ergeben, d. h. 28,45 Proz.

Es kommt daher nach den erhaltenen übereinstimmenden Resultaten dem Hederaglykosid die Formel $\mathbf{C_{32}H_{52}O_{10} + 2H_2O}$ zu. Die Spaltung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_{32}H_{52}O_{10} + 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{26}H_{40}O_4 + 2H_2O.$$

Durch Einwirkung von schmelzendem Kali wird der Spaltungskörper erst bei längerer Einwirkung verändert. Dabei tritt ein eigentümlicher, aromatischer Geruch auf. Die wässerige Lösung der Schmelze gab nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure an Äther einen Körper ab, der nach dem Verdunsten des Äthers mit Eisenchlorid eine schwach violette Farbe gab.

Ferner gab die angesäuerte Lösung der Schmelze ein Destillat, in dem Ameisensäure nachgewiesen wurde. Mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure behandelt trat beim Erwärmen ein Geruch nach Fruchtäther auf.

Kaliumpermanganat sowie ein Gemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure sind ohne jede Einwirkung auf den Spaltungskörper.

In einem Gemisch von gleichen Teilen konzentrierter Salpetersäure und Wasser löst sich der Spaltungskörper allmählich unter Entwickelung roter Dämpfe auf. Nach sechsstündigem Kochen am Rückflufskühler schied sich beim Eingiefsen in Wasser ein gelblicher Körper ab, der mit Äther ausgeschüttelt wurde. Zur Entfernung der überschüssigen Säure wurde die Ätherlösung mit kohlensaurem Natrium behandelt. Dabei färbte sich die Lösung des letzteren gelb-rotgelb, wurde aber auf Zusatz von Säuren wieder entfärbt unter Ausscheidung eines gelben Körpers. Derselbe, mit Wasser gut ausgewaschen, gab die Reaktion auf Stickstoff. Er war nicht krystallinisch und rein zu erhalten, und wurde darum von einer Analyse abgesehen.

Eine kleine Menge des Spaltungskörpers mit Zinkstaub erhitzt, entwickelte ein Gas, das mit schwach blauer Flamme brannte. In dem vorderen Teile der Röhre sammelte sich eine dickflüssige, ölige, grüngelbe, dem Geruch nach etwas an Petroleum erinnernde Masse an, deren alkoholische Lösung fluorescierte.

Bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohre erlitt der Körper nach sechsstündiger Einwirkung noch keine Veränderung.

Acetylchlorid löst den Spaltungskörper beim Erwärmen. Nach einstündigem Kochen am Rückflufskühler schied sich beim Eingiefsen der Masse in Wasser eine weifse zähe Substanz ab, die in Äther löslich war, beim Verdunsten des Äthers aber als zähe klebrige Masse hinterblieb und keinerlei Krystallisationserscheinung zeigte. Auch aus alkoholischer Lösung konnten Krystalle nicht erzielt werden.

Nach sechsstündiger Einwirkung von Acetylchlorid auf den Spaltungskörper krystallisierte nach dem Auswaschen mit Wasser aus der alkoholisch-ätherischen Lösung ein Körper in nadelförmigen Krystallen.

b) Farbstoff.

Nach einem Referate der „Amerikanischen Apotheker-Zeitung“ enthalten die Epheublätter auch einen Farbstoff, der auf folgende Weise gewonnen wird:

500,0 im Vakuum getrocknete und gepulverte Blätter werden wiederholt mit leichtem Petroläther maceriert und der Auszug verdunsten gelassen. Es resultiert so eine wachsähnliche, von jodähnlichen Kry-

stallen durchsetzte Masse. Die Krystalle sind mit Äther gewaschen und aus Benzol krystallisiert flach rhombisch, metallglänzend; leicht in Chloroform mit orangeroter Farbe, in Schwefelkohlenstoff mit blutroter löslich. In Benzol, Äther, Petroläther sind sie wenig, nahezu nicht in Alkohol, gar nicht in verdünnten Säuren und Alkalien löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit blauvioletter Farbe.

Dieser Farbstoff ist vollkommen identisch mit Carotin,[1]) ferner mit Baugarell's Erythrophyll, gewonnen aus Pfirsich- und Scamorenblättern. Der Farbstoff soll auch in den Blättern von Morus alba und Cucurbita pepo beobachtet sein und wird als beständiger Begleiter des Chlorophylls angesehen.

Obwohl genau nach obiger Vorschrift gearbeitet wurde, konnten doch in der erhaltenen wachsähnlichen Masse Krystalle von obiger Beschaffenheit weder mit blofsem Auge noch unter dem Mikroskop beobachtet werden. Ebensowenig gelang dies nach dem Behandeln mit Äther.

Auch schieden sich aus der Petrolätherlösung selbst nach wochenlangem Stehen in der Kälte Krystalle nicht aus.

Da die Jahreszeit, in der die Epheublätter auf obigen Farbstoff untersucht wurden, nicht angegeben ist, so wäre vielleicht denkbar, dafs dieser Farbstoff aus der Pflanze während der Ruhezeit, also im Winter, verschwindet.

Es sei hier noch erwähnt, dafs Maquenne bei der Destillation frischer Epheublätter Methylalkohol nachgewiesen hat. Doch läfst er unentschieden, ob der Alkohol sich bei der Destillation erst bildet oder schon in der Pflanze praeexistirte.

Die in der Epheupflanze vorhandenen organischen Säuren.

Die Bedeutung der sogenannten Pflanzensäuren beim Leben der Pflanze steht aufser Zweifel; nicht minder auch die Thatsache, dafs aus dem Auftreten mancher Carbonsäuren in den Organen der Pflanze Rückschlüsse auf die chemischen Vorgänge in der Pflanzenzelle gestattet sind.

---

[1]) Husemann, Annalen 107.

Aus diesem Grunde wurden auch die Blätter und Früchte der Epheupflanze in dieser Richtung untersucht.

Der Gang der Untersuchung war im Wesentlichen folgender:

Die Blätter, resp. die Früchte, wurden mit Wasser extrahiert und der Auszug in einer Retorte zum Teil abdestilliert.

Im Destillat wurde die Ameisensäure an ihrer Reduktionsfähigkeit gegenüber ammoniakalischer Silberlösung und Quecksilberoxyd erkannt.

Die im Kolben nach Abzug des Destillates zurückbleibende braunrothe Flüssigkeit wurde heifs mit essigsaurem Blei versetzt, der entstandene Niederschlag am anderen Tage abfiltriert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die stark gefärbte Flüssigkeit, in der sich die Säuren befanden, wurde nach Entfernung des Schwefelwasserstoffes wiederholt mit Kohle behandelt, ohne jedoch vollständig entfärbt werden zu können.

Sie wurde weiter mit Äther ausgeschüttelt, letzterer verdunstet und der Verdunstungsrückstand mit Wasser aufgenommen. Nach der Neutralisation mit kohlensaurem Ammoniak trat auf Zusatz von Eisenchlorid die für die Bernsteinsäure so charakteristische Reaktion, bestehend in einem flockigen, roten, voluminösen Niederschlag, nicht ein. Bernsteinsäure scheint somit nicht vorhanden zu sein.

Die mit Äther ausgeschüttelte Lösung wurde nach Entfernung des Äthers und Zusatz von Essigsäure mit Chlorcalcium versetzt.

Es entstand ein Niederschlag, der sich durch seine Unlöslichkeit in Essigsäure sowie durch die Form seiner Krystalle unter dem Mikroskop als oxalsaurer Kalk charakterisierte.

Die vom oxalsauren Kalke abfiltrierte Flüssigkeit wurde in zwei Teile geteilt und deren einer mit Ammoniak neutralisiert. Es entstand ein Niederschlag, der sich auf Zusatz von Ammoniumchlorid wieder löste.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Calciumsalz in das Bleisalz umgewandelt und dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die so erhaltene freie Säure wurde mit Kaliumacetatlösung versetzt und mit Alkohol vermischt, worauf nach kurzer Zeit ein deutlich krystallinischer Niederschlag entstand. Derselbe löste sich nach dem Verdunsten des Alkohols auf Zusatz von kohlensaurem Natron leicht auf.

Der andere Theil des oxalsauren Calciumfiltrates wurde mit Kalkwasser neutralisiert, etwas eingeengt und gekocht. Die Flüssigkeit blieb

vollständig klar, so dafs auf Anwesenheit von Citronensäure nicht geschlossen werden konnte.

Die Flüssigkeit wurde nun zur eventuellen Feststellung von Äpfelsäure stark konzentriert und mit Alkohol versetzt. Es entstand ein verhältnismäfsig starker Niederschlag, der äpfelsaures Calcium enthielt, das in das Bleisalz umgewandelt wurde. Nach Zerlegung des Bleisalzes mittels Schwefelwasserstoff wurde nämlich die wässerige Lösung zur Trockne gebracht und der Rückstand vorsichtig erwärmt. Es traten die für die Äpfelsäure charakteristischen Sublimationserscheinungen und Bildung von Fumarsäure und Maleïnsäureanhydrid auf.

Die freien Säuren in den Organen der Epheupflanze.

Wie die meisten Pflanzensäfte, so reagiert auch der des Epheus ausgesprochen sauer. Die Bestimmung der freien Säuren wurde mit Wurzel, Stengel und Blättern, für letztere in drei verschiedenen Altersstadien, ausgeführt wie folgt:

20 g der lufttrockenen Substanz wurden sechs Stunden mit Wasser von ca. 40° bei Seite gestellt und dann die Flüssigkeit, ohne die Substanz daraus zu entfernen, mit Normalkalilauge titriert, wobei die Endreaktion durch Tüpfeln auf Lackmuspapier festgestellt wurde.

Der Verbrauch von Normalkalilauge in Kubikcentimeter betrug für:

Versuch	Wurzel	Stengel	Kleine Blätter	Mittlere Blätter	Grosse Blätter
1.	11,1	14,2	18,6	17,6	17,8
2.	11,0	13,0	17,7	16,5	15,9

Es herrscht demnach in den kleinen, d. h. jüngeren, Blättern die freie Säure vor gegen die mittleren und älteren, die sich fast gleich verhalten. Die Säure tritt aber offenbar zurück in den Stengeln und weiter noch in den Wurzeln.

Die Mineralbestandteile der Wurzel, Stengel und Blätter der Epheupflanze.

Das Material zu der Bestimmung der Mineralbestandteile stammt aus dem Garten des Universitäts-Krankenhauses zu Erlangen und ist im Dezember entnommen.

Tab. I. **Mineralbestandteile der Epheuwurzeln.**

2,934 Rohasche gaben mit CO_2 gesättigt: 4,324 Rohasche = 4,260 Reinasche.

					Es sind enthalten in 4,260 Reinasche	berechnet auf %
In Wasser löslicher Teil = 5,75 = 13,4976%	In 50 ccm waren enthalten	0,024 AgCl	= 0,0062 HCl	HCl	0,02448	0,57464
		0,0485 $BaSO_4$	= 0,01664 SO_3	SO_3	0,06656	1,56291
		0,1502 NaCl + KCl	= 0,4650 K_2PtCl_6			
		0,1419 KCl	= 0,0896 K_2O	K_2O	0,35840	8,41314
		0,0083 NaCl	= 0,0044 Na_2O	Na_2O	0,01760	0,41314
		Spuren von CaO.		CO_2	0,12105	2,84037
In Salzsäure löslicher Teil = 3,685 = 86,502 %	In 1/5 des in HCl lösl. Tl. waren	0,0202 SiO_2		SiO_2	0,02020	0,47417
		0,0088 $BaSO_4$	= 0,00302 SO_3	SO_3	0,01510	0,35211
	In 4/5 des vom Ammoniak-Niederschlage abfiltrierten Teiles	1,3880 CaO	= 1,3880 CaO	CaO	1,73500	40,72770
		0,2202 $Mg_2P_2O_7$	= 0,07934 MgO	MgO	0,09918	2,32800
		0,0020 Mn_3O_4	= 0,00185 MnO	MnO	0,00234	0,05427
				CO_2	1,46390	34,27000
	In Essigsäure lösl. Teil, I. Teil	0,06740 $Mg_2P_2O_7$	= 0,04310 P_2O_5	P_2O_5	0,10770	2,52819
	In Essigsäure lösl. Teil, II. Teil	0,03440 CaO	= 0,03440 CaO	CaO	0,08600	2,01877
		0,00560 $Mg_2P_2O_7$	= 0,00101 MgO	MgO	0,00500	0,11737
		Spuren von Mn_3O_4.				
	In Essigsäure unlöslicher Teil = 0,0590	0,01868 Fe_2O_3	= 0,03526 $FePO_4$	Fe_2O_3	0,02335	0,54577
		0,00846 Al_2O_3	= 0,02024 $AlPO_4$	Al_2O_3	0,01580	0,37089
		0,00140 Mn_3O_4	= 0,00130 MnO	MnO	0,00170	0,03990
		0,04940 $Mg_2P_2O_7$	= 0,03168 P_2O_5	P_2O_5	0,03960	0,93000
				Summa	4,22963	98,56134

In Salzsäure unlösliche Bestandteile: 0,064 = 1,477 %

Tab. II.

Mineralbestandteile der Epheustengel.

3,097 Rohasche ergaben nach Behandlung mit CO_2: 4,007 Rohasche = 3,962 Reinasche.

					Es sind enthalten in 3,962 Reinasche	berechnet auf %
In Wasser löslicher Teil = 1,015 = 25,6231 %	In 30 ccm waren enthalten	0,0060 AgCl	= 0,0015 HCl	HCl	0,01000	0,25290
		0,0556 $BaSO_4$	= 0,0190 SO_3	SO_3	0,12720	3,21050
		0,1510 KCl + NaCl	= 0,4235 K_2PtCl_6			
		0,1297 KCl	= 0,0818 K_2O	K_2O	0,54586	13,77737
		0,0213 NaCl	= 0,01128 Na_2O	Na_2O	0,07520	1,89803
		Spuren von CaO		CO_2	0,21120	5,33064
In Salzsäure löslicher Teil = 2,947 = 74,381 %	In 1/5 der salzs. Lös. wurde best.	0,034 SiO_2	= 0,034 SiO_2	SiO_2	0,03400	0,85815
		0,0074 $BaSO_4$	= 0,0025 SO_3	SO_3	0,01270	0,32054
	In 4/5 des Filtrates vom Ammoniak-Niederschlag	0,8802 CaO	= 0,8802 CaO	CaO	1,10020	27,76884
		0,4710 $Mg_2P_2O_7$	= 0,1697 MgO	MgO	0,21216	5,35487
		0,0024 Mn_3O_4	= 0,0022 MnO	MnO	0,00560	0,14134
				CO_2	1,08345	27,34601
	In 2/5 des Ammon.-Niederschlages, I. Teil	0,112 $Mg_2P_2O_7$	= 0,07164 P_2O_5	P_2O_5	0,17910	4,52144
	In 2/5 des Ammon.-Niederschlages, II. Teil	0,0475 CaO	= 0,04750 CaO	CaO	0,11875	2,99999
		0,0240 $Mg_2P_2O_7$	= 0,00864 MgO	MgO	0,02160	0,54492
		Spuren von MnO.				
	In Essigsäure unlöslicher Teil = 0,178	0,0424 Fe_2O_3	= 0,08002 $FePO_4$	Fe_2O_3	0,05300	1,38566
		0,0202 Al_2O_3	= 0,04832 $AlPO_4$	Al_2O_3	0,02520	0,63730
		0,0025 Mn_3O_4	= 0,00381 $Mn_3(PO_4)_2$	MnO	0,00286	0,07218
		0,1130 $Mg_2P_2O_7$	= 0,0715 P_2O_5	P_2O_5	0,08930	2,25391
				Summa	3,91738	98,67559

In Salzsäure unlöslicher Teil: 0,045 = 1,124 %

Tab. III.

Mineralbestandteile der Epheublätter.

2,1728 Rohasche ergaben nach Behandlung mit CO_2: 3,1858 Rohasche = 3,170 Reinasche.					Es sind enthalten in 3,170 Reinasche	Es sind enthalten in berechnet auf %
In Wasser lösliche Bestandteile = 0,631 = 19,905 %	In 30 ccm waren enthalten	0,0155 AgCl	= 0,00324 HCl	HCl	0,02160	0,64983
		0,0727 $BaSO_4$	= 0,02490 SO_3	SO_3	0,16600	5,23659
		0,0912 KCl + NaCl	= 0,2492 K_2PtCl_6			
		0,07576 KCl	= 0,04658 K_2O	K_2O	0,31052	9,79558
		0,01552 NaCl	= 0,00822 Na_2O . . .	Na_2O	0,05485	1,73028
		Spuren von CaO		CO_2	0,07421	2,34100
In Salzsäure löslicher Teil = 2,539 = 80,094 %	In $^1/_5$ des in HCl löslichen Teiles	0,0385 SiO_2		SiO_2	0,03850	1,12245
		0,0072 $BaSO_4$	= 0,00249 SO_3	SO_3	0,01245	0,39274
	In $^4/_5$ des vom NH_3-Niederschlag erhaltenen Filtrates	0,9498 CaO	= 0,9498 CaO	CaO	1,18730	37,45425
		0,1704 $Mg_2P_2O_7$	= 0,0614 MgO	MgO	0,07675	2,42113
		0,0016 Mn_3O_4	= 0,00148 MnO	MnO	0,00185	0,05835
				CO_2	0,98211	31,29684
	Der in Essigsäure lösliche Teil des NH_3-Niederschl. — I. Teil	0,072 $Mg_2P_2O_7$	= 0,04605 P_2O_5	P_2O_5	0,11512	3,63154
	Der in Essigsäure lösliche Teil des NH_3-Niederschl. — II. Teil	0,031 CaO	= 0,03100 CaO	CaO	0,07750	2,44479
		0,0108 $Mg_2P_2O_7$	= 0,00391 MgO	MgO	0,00977	0,30820
		Spuren von MnO.				
	In Essigsäure unlöslicher Teil = 0,050	0,01566 Fe_2O_3	= 0,02961 $FePO_4$	Fe_2O_3	0,01957	0,61750
		0,00784 Al_2O_3	= 0,01869 $AlPO_4$	Al_2O_3	0,00990	0,31230
		0,0352 $Mg_2P_2O_7$	= 0,02510 P_2O_5	P_2O_5	0,03137	0,98960
		Spuren von Mn_3O_4.				
				Summa	3,18937	100,80297

In Salzsäure unlösliche Bestandteile: 0,0155 = 0,470 %

Mineralanalysen der einzelnen Organe der Epheupflanze.

Tab. IV. In 100 g der bei 100° getrockneten Substanz sind enthalten:

Bestandteile	Wurzel	Stengel	Blätter
In Wasser löslich	0,8557	1,2610	2,50803
In Wasser unlöslich . .	5,4843	3,6590	10,09200
Gesamtmenge	6,3400	4,9200	12,600

Davon kommen auf die Einzelbestandteile:

K_2O	0,5333	0,67782	1,23808
Na_2O	0,0261	0,02338	0,21790
CaO	2,7100	1,51386	5,04323
MgO	0,1550	0,29023	0,34498
Fe_2O_3	0,0345	0,06814	0,07805
MnO	0,0059	0,01479	0,00737
Al_2O_3	0,0022	0,00314	0,03934
HCl	0,0364	0,01244	0,08187
SO_3	0,1214	0,17372	0,71154
P_2O_5	0,2192	0,23333	0,58411
CO_2	2,3527	1,60760	4,23836

Tab. V. Prozentische Zusammensetzung der Mineralbestandteile von

Bestandteile	Wurzel	Stengel	Blätter
In Wasser löslich	13,49760	25,62310	19,90500
In Wasser unlöslich . .	86,5024	74,38	80,095
Gesamtmenge	100,000	100,000	100,000

Davon kommen auf die Einzelbestandteile:

K_2O	8,41314	13,77737	9,79558
Na_2O	0,41314	1,89803	1,73028
CaO	42,74647	30,76884	39,89904
MgO	2,44537	5,89979	2,72933
Fe_2O_3	0,54577	1,38566	0,61750
MnO	0,09417	0,21352	0,05835
Al_2O_3	0,37089	0,63730	0,31230
HCl	0,57464	0,25290	0,64983
SO_3	1,91502	3,53104	5,62959
P_2O_5	3,45819	6,77535	4,62114
CO_2	37,11037	32,67664	33,63784

Das möglichst von allen Unreinlichkeiten und Staub befreite Material wurde bei 100⁰ getrocknet, grob gepulvert und in der Muffel eingeäschert. Die Veraschung ging ziemlich glatt vor sich und gaben die Blätter eine fast weifse und lockere, die Wurzel eine etwas gefärbte und die Stengel eine krustenförmige, graubraune Asche.

Die Aschenanalysen wurden nach Bunsen mit den Änderungen durchgeführt, welche von Professor Hilger in Anwendung gebracht wurden.

Die Gesammtresultate der ausgeführten Aschenanalysen sind in den vorstehenden Tabellen zusammengestellt. (Siehe Tab. I, II, III.)

Die Bestimmungen der Gesamtmengen von Mineralbestandteilen in Wurzel, Stengel und Blättern, sowie der Mengen der Trockensubstanz beziehungsweise des Wassergehaltes ergaben folgendes Resultat:

In 100 Teilen lufttrockener Substanz:

	Wurzel	Stengel	Blätter
Rohasche	2,02	1,77	3,386
Dieselbe, mit CO_2 gesättigt	3,03	2,29	5,01
Davon in H_2O löslich	0,408	0,586	0,997
„ in HCl löslich	2,622	1,704	4,113

In 100 Teilen bei 100^0 getrockneter Substanz:

	Wurzel	Stengel	Blätter
Rohasche	4,236	3,849	8,54
Dieselbe, mit CO_2 gesättigt	6,340	4,920	12,60
In H_2O löslich	0,855	1,226	2,508
In HCl löslich	5,484	3,669	10,092

Es sind demnach in 100 Teilen enthalten:

	Wurzel	Stengel	Blätter
Wassergehalt	52,2 Proz.	53,9 Proz.	59,6 Proz.
Trockensubstanz	47,8 „	46,1 „	40,4 „

Die einzelnen Bestandteile des bei 100° getrockneten Materials verhalten sich in dem wasserlöslichen Teile wie folgt:

	Wurzel	Stengel	Blätter
K_2O	0,5333	0,677	1,238
Na_2O	0,0270	0,093	0,217
SO_3	0,121	0,173	0,711
HCl	0,036	0,012	0,081
CO_2	0,180	0,262	0,294

Man beobachtet also bei den Einzelbestandteilen dasselbe wie bei ihrer Gesamtmenge: dafs sie von der Wurzel zu den Blättern anwachsen.

Nicht immer trifft dies zu für die einzelnen Komponenten des in Wasser unlöslichen Teiles der Aschen, wie nachfolgende Tabelle veranschaulicht:

	Wurzel	Stengel	Blätter
CaO	2,71	1,513	5,043
MgO	0,155	0,290	0,344
Fe_2O_3	0,034	0,068	0,078
MnO	0,005	0,014	0,007
CO_2	2,172	1,355	3,943
P_2O_5	0,219	0,233	0,584

Es bleiben hier der Kalk und die Kohlensäure resp. Pflanzensäuren im Stengel hinter der Wurzel zurück, während sie sich in Bezug auf letztere in den Blättern verdoppeln.

Da durch sekundäre Umsetzungen bei der Waschung und der weiteren Behandlung eine Kontrolle der in den Pflanzen präexistierenden Verbindungen der einzelnen Bestandteile zur Unmöglichkeit wird, scheint zur näheren Betrachtung die Bauschanalyse auch schon der besseren Übersicht wegen am geeignetsten.

Nach dieser (siehe Tab. IV) steigt der Kaligehalt nach den chlorophyllhaltigeren Organen von 0,53 über 0,67 auf 1,23. Dies stimmt mit den allgemeinen Beobachtungen überein, dafs das Kali zum fundamentalen Aufbau des Chlorophylls und der Proteïnstoffe Verwendung findet. Analoges Verhalten zeigen Magnesia und Eisen. In beiden ist ein Zug nach den Blättern hin zu beobachten.

Es wächst die Magnesia von 0,15 auf 0,29 und 0,34; das Eisen von 0,034 auf 0,068 und 0,078.

Sachs zeigte in neuerer Zeit durch Herbeiführung künstlicher Chlorose einerseits und Chlorophyllbildung andererseits durch Eisenmangel resp. Zufuhr die unbedingte Notwendigkeit dieses Elementes für die chlorophyllhaltigen Pflanzen. Es ist damit die Steigerung nach den Blättern in Übereinstimmung zu bringen, obwohl auch Fälle bekannt sind, die dem zu widersprechen scheinen. Es ist dann die Verschiebung des Eisengehaltes auf ein Niederschlagen in einzelnen Organen zurückzuführen. Die verhältnismäfsig kleine Menge dieses Metalls in der immergrünen und chlorophyllreichen Epheupflanze gibt einen Beweis, wie kleine Quantitäten zur Verrichtung der Funktion nötig sind.

Ebenso wichtig wie das Eisen ist nach E. von Raumer[1]) die Magnesia für die Chlorophyllbildung. Nach ihm liegt die Funktion der Magnesia in dem Stärketransport in- und aufserhalb des Chlorophylls und in der Bildung des letzteren. Er zeigt, dafs zur Chlorophyllbildung Magnesia unbedingt notwendig ist, da bei Pflanzen ohne dieselbe die charakteristische Erscheinung des Aufhörens der Chlorophyllbildung und das Eintreten einer blasseren Färbung der Organe beobachtet wurde. Auch hat Hoppe-Seyler in seinem Chlorophyll die Magnesia konstant nachgewiesen. Nach Schmiedeberg[2]) sind die Proteïnsubstanzen Magnesiavitellinate und steht sonach diese Base auch mit den Eiweifskörpern im Zusammenhange.

Dem Calcium wird von E. von Raumer folgende Thätigkeit zugeschrieben:

„Er stellt aus den gebotenen Nährstoffen die Baustoffe für Vergröfserung und Befestigung der Zellwände her.“

Wenn wir darum in den Epheublättern Kalk in grofsen Mengen angehäuft finden, so liefse sich vielleicht hierauf die feste Struktur der Blätter zurückführen.

Eine andere wesentliche Funktion fällt dem Calcium zu in der Neutralisation der Säuren. Diese treten bei unserer Pflanze in den

---

[1]) E. von Raumer, Kalk u. Magnesia in der Pflanze, Landwirtschaftl. Versuchsstat. Bd. 29, 1883, p. 253 bis 280.

[2]) Schmiedeberg: Zeitschr. f. physiol. Chemie 1877, Bd. I, p. 205.

Blättern am meisten hervor und findet dadurch die Anwesenheit so grofser Mengen Kalk ihren Grund.

Die Kohlensäure der Asche ist im Wesentlichen der Repräsentant der in den Organen enthaltenen Pflanzensäuren, die, wie schon erwähnt wurde, namentlich an Kalk sich gebunden vorfinden. Es ist das im vollen Einklang mit dem Resultat obiger Analyse. Nach ihnen fällt das Ca von 2,7 in den Wurzeln bis auf 1,5 in den Stengeln, steigt aber bis 5,0 in den Blättern.

In demselben Verhältnisse nimmt die CO_2 ab von 2,3 auf 1,6 und wächst in den Blättern auf 4,2 an.

Auffällig mufs der hervorragende Schwefelsäuregehalt der Epheublätter erscheinen gegenüber dem der Stengel und Wurzeln. Er beträgt in ersteren 0,71, in letzteren 0,17 und 0,12. Nimmt man nun auch einen Teil dieser Säure als mit den Proteïnstoffen in Verbindung stehend an, so mufs man sich immer noch eine Menge als schwefelsaures Salz in der Pflanze denken. Es hat in diesem Falle die Verbindung mit Calcium grofse Wahrscheinlichkeit.

Der Unterschied der Säuremengen in den Organen liefse sich vielleicht mit der Beobachtung Arendt's[1]) vereinbaren, die er an der Haferpflanze angestellt hat. Er fand während der ganzen Wachstumsperiode die Blätter reicher an Schwefelsäure als die Halme, sowie dafs die Säure aus letzteren zur Zeit der Blüte in den unteren Teilen ganz verschwand. Das Verhalten trat dadurch hervor, dafs Arendt nicht den Schwefelsäuregehalt nach dem Einäschern bestimmte, sondern durch Ausziehen mit angesäuertem Wasser, und dann den in der Pflanze noch in anderer Form zurückbleibenden Schwefel besonders bestimmte. Damit fand er, dafs die in den Pflanzen verbreitete Schwefelsäure in den Blättern durch Oxydation gebildet wird und zum gröfsten Teile in den Blättern liegen bleibt.

Es ist damit gesagt, dafs die Wurzel die schwefelsauren Salze nicht alle ohne weiteres aufnimmt, dafs die geringe Menge, die sie zeitweilig mit der Bodenflüssigkeit aufsaugt, gleich in der Wurzel reduziert wird.

---

[1]) Arendt: Das Wachstum der Haferpflanze, 1859.

Es sei endlich noch erwähnt, dafs Lithium, das in sehr vielen Pflanzen nachgewiesen ist, auch in der Epheupflanze spektralanalytisch gefunden wurde.

Geht man von der prozentischen Zusammensetzung der Aschen aus (siehe Tab. V), so ergeben sich naturgemäfs ganz andere Verhältnisse, die auf den Wassergehalt und die relativen Aschenmengen der einzelnen Organe zurückzuführen sind.

Wie folgende Tabelle zeigt, findet sich hier in den Stengeln der gröfste Prozentgehalt an wasserlöslichen Bestandteilen.

Prozentgehalt der wasserlöslichen Bestandteile von

	Wurzel	Stengel	Blätter
$K_2O + Na_2O$	8,826 Proz.	15,675 Proz.	11,525 Proz.
SO_3	1,915 „	3,581 „	5,629 „
HCl	0,574 „	0,252 „	0,649 „
CO_2	2,840 „	5,330 „	2,341 „
Gesamtmenge der wasserlöslichen Bestandteile . .	13,49 Proz.	25,62 Proz.	19,90 Proz.

Es begründet sich dieses Verhalten durch die vorwiegende Thätigkeit und Aufgabe der Gewebe der Stengel, die darin besteht, zu leiten und zuzuführen, weniger aber, aufzuspeichern.

Über die im Wasser unlöslichen Bestandteile gibt nachstehende Tabelle Aufschlufs:

Prozentgehalt der in Wasser unlöslichen Teile von

	Wurzel	Stengel	Blätter
CaO	42,746 Proz.	30,768 Proz.	39,899 Proz.
MgO	2,445 „	5,899 „	2,799 „
Fe_2O_3	0,546 „	1,385 „	0,617 „
CO_2	34,270 „	27,346 „	31,296 „
P_2O_5	3,458 „	6,775 „	4,621 „
Gesamtmenge . .	86,502 Proz.	74,381 Proz.	80,094 Proz.

Analog der Gesamtmenge verhalten sich also Calcium und die Kohlensäure, d. h. sie walten in der Wurzelasche vor und treten in der Stengelasche gegenüber der Blätterasche zurück.

Magnesia und die Phosphorsäure finden sich, wie oben das Kali, vorwiegend in der Stengelasche und gehen über die Blätter nach der Wurzel zurück.

Endlich sei noch darauf aufmerksam gemacht, dafs die Epheublätter verhältnismäfsig reich an reduktionsfähigem Zucker sind, der als Dextrose festgestellt werden darf.

Es waren in bei 100° getrockneten Blättern 1,17 Proz. gefunden worden.

Toxikologische Wirkung der Hederasäure Posselt's.

Schon Plinius erwähnte von der bekannten Epheupflanze, dafs der Genufs ihrer Früchte den Menschen verwirre, und Matthiolus gibt die Früchte als ein erprobtes Emenagogon an.

Einen Beweis von der toxikologischen Wirkung der Epheufrüchte liefern uns die wiederholt auch in neuerer Zeit wieder vorgekommenen Vergiftungsfälle.

So veranlafste der Genufs von Epheubeeren in Glasvenin den Tod eines Kindes, das die Beeren mitsamt den Samen gegessen hatte, während die anderen Kinder, die nur vom Fruchtfleisch genommen, ohne weitere Belästigung davonkamen. Schon danach scheint der giftig wirkende Körper in den Samen gesucht werden zu müssen.

Herr Prof. Penzoldt hatte die Freundlichkeit, sowohl das Glykosid der Epheublätter als auch den aus dem Samen gewonnenen und von Posselt als Hederasäure bezeichneten Körper auf ihre physiologische Wirkung zu untersuchen.

Er erhielt folgendes Resultat:

Am Kaltblüter.

Hederasäure: Einem Frosch 0,02 in Substanz unter die Haut gebracht, ruft in sechs Stunden keine Veränderung hervor; nach 24 Stunden ist das Tier bis auf einige träge Bewegungen völlig gelähmt. Nach 30 Stunden ist es bereits todt. Die Betrachtung der Stelle, wo die Substanz appliziert wurde, ergibt, dafs nur eine minimale Quantität resorbiert worden sein kann.

Glykosid: 0,02 in derselben Weise einem Frosch unter die Haut gebracht, störte in 30 Stunden das Befinden gar nicht.

Am Warmblüter.

Hederasäure: 0,3 in Emulsion per os einem Kaninchen von 1580 Gewicht. Nach 18 Stunden leichte Steifigkeit und Schwäche in den Hinterläufen. Sonst nichts zu bemerken. Es erholte sich in zwei Tagen ganz.

Glykosid: 0,7 etwa einem Kaninchen von 2200 Gewicht macht keine Veränderung.

Schlufsfolgerung.

Am Kaltblüter zeigt die Hederasäure offenbar schon in geringer Menge giftige, d. h. lähmende Wirkung. Das Glykosid dagegen nicht.

Am Warmblüter läfst die Hederasäure in der Dosis von 0,2 pro Kilogr. Kaninchen nur sehr geringe, das Glykosid in der Dosis von circa 0,3 pro Kilogr. keine giftige Wirkung erkennen.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Staatsapotheke zu Bern.

Zur Blausäurebestimmung in Chloralcyanhydrat (Chloralcyanhydrin).

Von Apotheker Dr. Schaerges, Assistent.

Die Mitteilung über Chloralcyanhydrat in der „Schweizerischen Wochenschrift für Pharmacie“ hat von Seite des Herrn E. Utescher in dem „Archiv für Pharmacie“ Band 26, S. 713, eine längere Mitteilung veranlafst, welche ich im Interesse des genannten Präparates dankend anerkenne.

Nachdem der Verfasser das allgemein Bekannte über die Verbindung in eingehender Weise rekapitulierte, wendet er sich zur quantitativen Blausäurebestimmung und erwähnt dabei die Kupferrhodanürbestimmung, welche einen Durchschnittsgehalt von 15,17 Proz. CNH in obigem Präparate ergeben hatte.

In Abwesenheit meines Kollegen Kaiser, mit dem ich gemeinschaftlich arbeitete und publizierte, übernehme ich nun die Aufgabe, zur Klärung auf einiges aufmerksam zu machen.

Wir hatten allerdings bei unseren Bestimmungen das Molekulargewicht von Chloralcyanhydrat zu 174,5 und das der Blausäure zu 27

berechnet, entgegen der Berücksichtigung der genauen Atomgewichte, aus welchen Utescher 172 für ersteres und 26,99 für Blausäure feststellt.

Herr Utescher hat unterlassen, anzugeben, welche Atomgewichte er angenommen, nach Stas würde man z. B. für Chloralcyanhydrin 174,285 und 26,014 für Blausäure finden.

Ich begnügte mich bisher stets mit den allgemein üblichen, in allen Laboratorien angenommenen Atomgewichten.

Nach unserer Berechnung müfsten nun im Chloralcyanhydrat 15,47 Proz. Blausäure, nach Utescher's Gleichung genau berechnet 15,64 (und nicht 15,7 Proz.) CNH enthalten sein.

Durch die Kupferrhodanürbestimmung wurden 15,17 Proz. Blausäure gefunden.

Wir hätten also nach erster Molekularformel 98,06 Proz., nach Utescher's Molekularformel 97 Proz. (d. h. 96,9955 Proz.) des berechneten Cyanwasserstoffs gefunden.

In neuerem von mir untersuchten und eigens nach unserer Methode dargestellten Präparate fand ich, mit der $(CNS)_2Cu_2$-Methode umgerechnet, abermals 98 Proz. des berechneten Cyanwasserstoffgehaltes.

Utescher macht zwar der Rhodanmethode keinen direkten Vorwurf der Ungenauigkeit, hingegen behauptet er, dafs die zwei von ihm vorgeschlagenen Titriermethoden nicht nur leichter ausführbar seien, sondern auch den Vorteil gröfserer Genauigkeit besäfsen.

Zu meinem Bedauern mufs ich dem widersprechen.

Seine erste Titriermethode ist die für das Aq. amygdal. und Aq. lauroceras. allgemein übliche, ausgezeichnete Liebig'sche Methode, welche alle anderen titrimetrischen Methoden zur Blausäurebestimmung übertrifft, so dafs es wirklich schade ist, dafs dieselbe beim Chloralcyanhydrat nicht auch genaue Resultate liefert.

Utescher hat zwar 95 Proz. der berechneten Blausäure nach dieser Methode gefunden, ich hingegen mufs bekennen, dafs meine Bestimmungen stets ungünstiger ausgefallen sind.

Ich hatte stets einen Verlust von 10 Proz. Blausäure zu verzeichnen.

Nicht besser erging es mir mit der gleichfalls von Utescher empfohlenen jodometrischen Bestimmung.

Auch ich mufste schliefslich mich fragen: Woher kommt der geringe Gehalt oder richtiger der Verlust an Blausäure?

Wenn man nämlich im gleichen Präparate nach der einen Methode 97 bis 98 Proz., nach der anderen aber nur 90 bis 95 Proz. CNH findet, tragen doch wirklich nur die Bestimmungsmethoden und nicht das Präparat die Schuld an den beträchtlichen Schwankungen. Es war allerdings nicht schwierig, zu konstatieren, woher der Verlust an CNH komme.

Chloralcyanhydrat liefert mit KOH „Cyankalium, Chloroform, ameisensaures Kalium und Wasser", wie Herr Utescher selbst angibt.

Cyankalium aber zersetzt sich bekanntlich beim Erwärmen sowohl in wässeriger als weingeistiger Lösung teilweise in ameisensaures Kalium und Ammoniak.

Sehr interessant aber ist die Reaktion, die hier in Betracht kommt und welche ich durch die Kontroverse von Utescher gefunden, dafs nämlich beim Erwärmen von Choralcyanhydrin mit KOH und Weingeist die Bildung von Carbylamin (Isonitril), schon durch den Geruch wahrnehmbar, eintritt und somit eine Identitätsprobe für das Chloralcyanhydrat gefunden sein dürfte.

Wahrscheinlich bildet sich intermediär „Äthylamin" und liefert dieses bei Gegenwart von Alkali und Chloroform die Carbylaminreaktion. Folgende Gleichung bringt den Vorgang zum Ausdruck:

$$CNK + C_2H_5OH + HOH + CCl_3H = C_2H_5NC + HCOOK + 3HCl.$$

Die dabei auftretende HCl wird natürlich vom Kaliumhydroxyd gesättigt.

Diese Reaktion stellt nun fest, dafs bei eventuellen Titrierversuchen sowohl das Erwärmen als insbesondere aber auch der Zusatz von Alkohol unbedingt vermieden werden müssen, tritt doch schon beim Mischen von Choralcyanhydrin mit Normalkalilauge und Alkohol nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur der Geruch nach Carbylamin auf.

Was nun die Rhodankupferbestimmung, welche jedenfalls genauere Resultate liefert, angeht, dürfte dieselbe durch die Mitteilungen des Herrn Prof. E. Schär in Zürich auf der Jahresversammlung des Schweizerischen Apotheker-Vereins in Chaux de fonds eine wesentliche Ergänzung erfahren haben, indem derselbe zum Nachweise von Cuprisalz Guajaktinktur vorschlug, welche Cuprosalz intakt läfst. Auch auf freie Blausäure läfst sich nach seinen Angaben Chloralcyanhydrat

prüfen, indem dasselbe nur nach seiner Dissociation in wässeriger Lösung Guajak blau färbt.[1])

Dafs in wässeriger Lösung, besonders beim Erwärmen, Chloralcyanhydrat eine Zersetzung erleidet, ist richtig; daher ist es am besten, Chloralcyanhydrat in Substanz vorrätig zu halten und bei Bedarf frisch und kalt zu lösen. Es soll eben ein Vorzug des Präparates sein, dafs man es in fester Form aufbewahren kann, und es wird sicher für einen geübten Rezeptar wohl nicht mehr Schwierigkeit haben, 1 cg eines festen Körpers als 1,57 (d. h. 1,564) Bittermandelwasser abzuwiegen.

Beim Benzaldehydcyanhydrin ist der Übelstand, dafs wir es auch bei ihm mit einer Flüssigkeit zu thun haben, welche eine genaue Dosierung erschwert.

Wenn endlich das Chloralcyanhydrat, wie Utescher sagt, als Geschmackscorrigens das Bittermandelwasser nicht ersetzen kann, ist das wohl richtig, aber eine solche Verwendung des Präparates auch nirgends behauptet worden. Es dürften überdies Separanda und Gifte wohl kaum als Geschmackscorrigentia von einsichtsvoller Seite empfohlen werden; es handelt sich aber auch nicht darum, der für das pharmaceutische Laboratorium lukrativen Herstellung des Bittermandelwassers entgegentreten oder eine verschärftere Prüfung desselben mifsbilligen zu wollen, sondern es handelt sich vielmehr darum, für den Arzeneischatz ein möglichst beständiges Blausäurepräparat, das eine genaue Dosierung ermöglicht und den von medizinischer Seite gestellten Anforderungen entspricht, zu gewinnen.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Die Prüfung der Extrakte ist, der Wichtigkeit der Sache angemessen, schon öfter im Archiv (vergl. Band 223, 224, 225 und 226) behandelt worden. M. Kyritz und C. Traub in Bern haben neuerdings einen sehr beachtenswerten Beitrag zu dieser Frage geliefert, indem sie, von

[1]) Die betreffenden Beobachtungen werden, wie wir vernehmen, von Herrn Prof. Schär demnächst in der „Schweizerischen Wochenschrift für Pharmacie“ einläfslicher besprochen werden.

ähnlichen Gesichtspunkten wie Schweissinger, Dieterich, Beckurts, Kremel u. a. ausgehend, eine Reihe der wichtigeren, nach den Vorschriften der Schweizer Pharmakopöe dargestellten, Extrakte untersuchten.

Sie bestimmten zunächst den Feuchtigkeitsgehalt resp. die Trockensubstanz der Extrakte, indem sie dieselben im luftverdünnten Raume bei 744 mm negativem Druck bei der Temperatur des Wasserbades bis zu konstantem Gewicht austrockneten.

Die Asche, nach den Angaben von Dieterich und Kremel bereitet, wurde in einem wasserlöslichen und einem wasserunlöslichen Teile geschieden und in ersterem die Menge der vorhandenen Alkalien durch Titrieren mit $^1/_{10}$-Normalsäure unter Anwendung von Cochenilletinktur als Indikator bestimmt. Die qualitative Analyse der Asche ergab fast durchweg Sulfate und Chloride von Eisen, Calcium, Aluminium, Magnesium in wechselnden Mengen neben den Carbonaten des Kalium und Natrium. Charakterisiert sind die Strychnosextraktaschen durch das Fehlen von Calcium und Vorherrschen von Magnesium, welches auch in der Asche des Hyoscyamus-, Belladonna- und Stramoniumextraktes am meisten vertreten ist. Andererseits besteht die Asche der Chinarindenpräparate vorwiegend aus Aluminiumsalzen.

Von den bei der Abscheidung der wirksamen Bestandteile resp. Alkaloide in Frage kommenden Methoden berücksichtigten die Verfasser das Beckurts'sche Ausschüttelungsverfahren und die Dieterich'sche Kalkäthermethode. Sie entschieden sich im Laufe der Arbeit für das erstere Verfahren, nicht weil sie mit der Dieterich-schen Methode schlimme Erfahrungen gemacht oder nicht gut übereinstimmende Resultate erhalten hätten, sondern weil das Beckurts'sche Verfahren keine Apparate erfordert, die nicht in jedem, auch dem notdürftigst ausgestatteten, Laboratorium vorhanden sind.

Zur Feststellung der Identität wurden mit den aus den Extrakten isolierten Alkaloiden qualitative Prüfungen vorgenommen. Für Belladonna-Extrakt ist nebenbei noch charakteristisch der bekannte Schillerstoff, die Chrysatropasäure.

Die Zahlen der Alkaloide und Aschen beziehen die Verfasser auf das feuchte Extrakt, dagegen berechnen sie den Kaliumcarbonatgehalt der Asche auf diese selbst, nicht, wie Dieterich es thut, auf das feuchte Extrakt, weil ja in der Regel der in Frage stehende Wert erst durch den Glühprozeſs gebildet wird, im Extrakte selbst aber als solcher nicht immer besteht.

Hinsichtlich des Feuchtigkeitsgehaltes dürften, soweit es sich bis jetzt beurteilen läſst, für wässerige Fxtrakte 25 Proz. und für spirituöse 20 Proz. Feuchtigkeit als Maximum zu normieren sein.

Die Verfasser haben die Resultate ihrer Arbeit, die sich auf 18 verschiedene Extrakte erstreckt, in einer Tabelle zusammengestellt; der Vergleich mit den von Dieterich und Kremel erhaltenen Zahlen ergibt nicht immer die erwünschte groſse, ermuthigende Übereinstimmung. Namentlich der Aschen- und Alkaligehalt ist es, welcher oft ganz enorme Abweichungen aufweist. „Ob wir hier“, so schlieſsen die Verfasser ihre Abhandlung, „mit dem Einflusse verschiedener Standorte der Pflanzen zu rechnen haben, ob wir überhaupt auf letztere Zahlen keinen Wert legen und uns nur mit der Bestimmung der Trockensubstanz und des Alkaloidgehaltes begnügen sollen, diese Frage zu entscheiden, ist die Aufgabe weiterer Untersuchung.“ *(Der Fortschritt, No. 14 u. 15.)*

Zur Prüfung des Kalium- und Natriumjodids auf Nitrate. Die Prüfung der Jodide auf Nitrat in der Weise, wie sie in Abänderung der Vorschrift der Pharm. Germ. II von der Pharmakopöekommission unter

Natrium jodatum (vergl. Archiv, Band 226, Seite 56) in Vorschlag gebracht worden ist, führt zu sehr guten Resultaten, sie ist aber nach C. Schwarz nicht anwendbar, wenn der sichere Nachweis von Nitrat im Jodid auch bei Anwesenheit von Jodat erbracht werden soll. Für diesen Fall schlägt Verfasser vor, entweder die für die Prüfung des Kalium chloricum auf Nitrat (vergl. Archiv, Band 226, Seite 391) von ihm empfohlene Methode in Gebrauch zu ziehen oder in folgender Weise zu verfahren:

0,5 g Kaliumjodid, 1,0 g zerriebenen Kupfersulfats und 0,8 g zerriebenen Natriumsulfats werden in einem Reagenzglase mit 10 ccm destillierten Wassers über freier Flamme so lange erhitzt, bis sämtliches Jod, an Kupfer gebunden, sich als unlösliches weifses Kupferjodür abgeschieden hat und die darüber befindliche Flüssigkeit bläulich gefärbt erscheint. In der Regel genügt hierzu der Zeitraum von einer Minute. Nach dem Umschütteln wird filtriert, im Filtrat läfst sich die Salpetersäure mit den entsprechenden Reagentien leicht nachweisen. Benutzt man zum Nachweis der Salpetersäure konzentrierte Schwefelsäure und Ferrosulfat, so dient das letztere gleichzeitig auch als Indikator für etwa vorhandenes nicht ausgefälltes Jod; in einem solchen Falle würde Ferrosulfat in dem Filtrate je nach der anwesenden Menge des nicht ausgefällten Jods eine weifse, aus Kupferjodür bestehende Trübung resp. Fällung bewirken. Diese Möglichkeit ist indessen gänzlich ausgeschlossen, wenn nach den angegebenen Gewichtsverhältnissen gearbeitet wird. Bei Spuren von Nitrat kann man sich mit Vorteil des Diphenylamins bedienen. Zu diesem Zwecke wird das jodfreie, mit einigen Tropfen einer alkoholischen Diphenylaminlösung (1 : 100) versetzte Filtrat auf konzentrierte Schwefelsäure geschichtet. Die Gegenwart von Salpetersäure würde durch einen an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten auftretenden blauen Ring angezeigt werden. *(Pharm. Zeit. 33, p. 612.)*

Über die allmähliche Abnahme des Sublimatgehaltes in Verbandstoffen. Die Beobachtung, dafs die Sublimatverbandstoffe mit der Zeit eine Abnahme an Sublimatgehalt und dadurch eine Einbufse an ihren antiseptischen Eigenschaften erfahren, ist schon mehrseitig gemacht worden. Um den Grad der Reduktion näher kennen zu lernen, hat M. Haupt Verbandstoffe, die er nach Vorschrift der Kriegs-Sanitätsordnung selbst dargestellt hatte, von Zeit zu Zeit auf noch vorhandenen Sublimatgehalt nach der von C. Denner (Archiv, Band 226, Seite 510) vorgeschlagenen Methode geprüft.

Der Verbandstoff wird in einem starken weithalsigen Pulverglase mit einer gewogenen Menge heifsen destillierten Wassers übergossen und mit einem Glasstabe gut durchgearbeitet. Nach einer halben Stunde wird die Flüssigkeit abgeprefst und ein bestimmter Teil derselben abgewogen und zur Sublimatbestimmung verwendet. Hat man hierauf die Flüssigkeitsmenge, welche dem Verbandstoffe noch anhaftet, durch Gewicht festgestellt, so bringt man denselben in das Glas zurück, fügt starkes Chlorwasser hinzu und stellt durch Zusatz von destilliertem Wasser das ursprüngliche Gewicht wieder her. Man rührt wieder wie vorher gut durch, prefst ab und bestimmt in der, der Hälfte der Gesamtmenge entsprechenden Flüssigkeit den Sublimatgehalt. Dies Resultat entspricht sonach der Hälfte des Verbandstoffes; da aber an dieser Bestimmung auch die Hälfte des anfangs im Verbandstoff verbliebenen und nach der ersten Bestimmung zu berechnenden Sublimats Teil hatte, so ist diese Menge in Abzug zu bringen.

Man hat nicht nötig, auf den Chlorgehalt der Flüssigkeit Rücksicht zu nehmen, da der dadurch aus dem Schwefelwasserstoff ausgefüllte Schwefel bei der Quecksilberbestimmung das Verfahren nicht beeinträchtigt.

In der folgenden Tabelle ist der Gehalt an unverändertem Sublimat mit a und die in Sublimat zurückgeführte wasserunlösliche Quecksilberverbindung mit b bezeichnet. Zwischen der Bereitung der Verbandstoffe und den Untersuchungen I. bis III. incl. liegt je 1 Monat, die Proben IV. sind nach 5 Monaten und die Proben V. nach 7 Monaten untersucht.

	Watte Proz.	Mull Proz.	Cambric Proz.
I.	a = 0,298	a = 0,257	a = 0,215
	b = 0,030	b = 0,072	b = 0,113
II.	a = 0,272	a = 0,204	a = 0,192
	b = 0,054	b = 0,122	b = 0,135
III.	a = 0,217	a = 0,187	a = 0,138
	b = 0,108	b = 0,138	b = 0,184
IV.	a = 0,189	a = 0,169	a = 0,075
	b = 0,136	b = 0,155	b = 0,246
V.	a = 0,161	a = 0,129	a = 0,068
	b = 0,158	b = 0,191	b = 0,251

Aus dieser Tabelle ist zunächst der auffällige Umstand zu ersehen, dafs der Verbandstoff von vornherein das Quantum Sublimat, welches er der Vorschrift nach (0,4 Proz.) enthalten sollte, nicht enthält. Weiter wird daraus ersichtlich, dafs der Sublimatgehalt der Watte verhältnismäfsig am längsten Stand hält, während er in Cambric, aus welchem Stoff die Verbandpäckchen hauptsächlich bestehen, am schnellsten abnimmt. Nach einem Jahre und darüber fand Haupt kaum noch Spuren Sublimat im Auszuge, aber nach der Behandlung mit Chlor die ganze Menge wieder.

Mit der Erforschung der Gründe des wechselnden und im Laufe der Zeit abnehmenden Gehaltes an Sublimat in den Verbandstoffen haben sich auch Lübbert und Schneider eingehend beschäftigt. Die Ungleichmäfsigkeiten von Sublimatgehalt in frisch hergestellten Stücken lassen sich darauf zurückführen, dafs Quecksilberchlorid als Beize auf die Baumwollstoffe wirkt und dementsprechend eine Sublimatlösung immer gehaltsärmer werden wird, je länger die zu tränkenden Stoffe in der Lösung belassen werden. Es mufs deshalb das Sublimatbad fortwährend einen Zuflufs von frischer Lösung erfahren und es dürfen die Stoffe nicht länger in demselben bleiben, als unbedingt notwendig ist. Beim Trocknen der imprägnierten Stoffe geht ebenfalls Sublimat verloren; Haupt berechnet den Verlust beim Trocknen an der Luft auf durchschnittlich 16 Proz., was bei einem Gehalt von 0,4 Proz. ungefähr 0,065 ausmacht.

Auf den Bestand des Sublimatgehaltes in den Verbandsstoffen ist auch die Färbung derselben nicht ohne Einflufs und nach den Untersuchungen von Lübbert und Schneider scheint gerade das Fuchsin der am wenigsten geeignete Farbstoff für diesen Zweck zu sein.

Dafs der Sublimatgehalt in den Verbandpäckchen so schnell zurückgeht, daran trägt nach Lübbert und Schneider der als Umhüllung dienende „wasserdichte Verbandstoff", eine mit Ockerfirnis reichlich getränkte Leinwand, die Schuld.

Im übrigen meinen Lübbert und Schneider, im Gegensatz zu Haupt, dafs der Sublimatgehalt in den Sublimatverbandstoffen zwar zurückgehe, dafs aber (die Verbandpäckchen ausgenommen) der Verlust doch nicht so grofs sei, dafs aus ihm eine Schädigung der antiseptischen Wirkung resultiere. Verbandstoffe, welche 15 Monate lang einfach in Papier gewickelt, aufbewahrt worden waren, enthielten etwa 0,3 Proz. Sublimat gegenüber 0,35 Proz. im frischen Zustande. *(Pharm. Centralh. 29, p. 457 u. 480.)*

Aufbewahrung und Dosierung einiger neueren Arzeneimittel. Auf Grund der neuesten Untersuchungen und Erfahrungen hat B. Fischer nachstehende Zusammenstellung verfaſst, welche die Angabe der Dosen, die der Arzt ohne (!) nicht überschreiten sollte, und die Aufbewahrungsart der wichtigsten neueren Arzeneimittel enthält.

Tab. B. Cautissime serventur.

	Höchste Gabe pro dosi:	pro die:
Erytrophloeïn. hydrochlor.	0,01	0,03
Hydrarg. carbolicum	0,03	0,1
* „ formamidat.	0,03	0,1
* „ peptonatum	0,03	0,1
„ salicylicum	0,03	0,1
Hyoscinum hydrobromic.	0,001	0,003
Hyoscyaminum sulfuricum	0,001	0,003
Nitroglycerinum	0,001	0,005
Strophanthinum et salia	0,0005	0,003

Tab. C. Caute serventur.

	Höchste Gabe pro dosi:	pro die:
*Acidum hyperosmicum	0,015	0,05
„ sozolicum	—	—
Aether bromatus	—	—
Agaricinum	0,015	0,05
Amylenum hydratum	4,0	8,0
Antifebrinum	1,0	3,0
Cannabinum tannic.	1,0	2,0
Cannabinonum	0,1	0,3
Cocaïnum hydrochloric.	0,1	0,3
*Guajacolum	0,1	0,5
Haschisch	0,1	0,3
*Hydrarg. tannic.	—	—
Hydrochinonum	0,8	1,5
Hypnonum	0,5	1,5
*Jodolum	0,2	1,0
*Jodum trichloratum	—	—
*Kalium osmicum	0,015	0,05
Kaïrinum	1,0	4,0
Methylalum	4,0	8,0
*Pyridinum	—	—
*Resorcinum	3,0	10,0
Sparteïnum sulfuricum	0,03	0,1
Sulfonalum	4,0	8,0
*Thallin. sulfuricum	0,5	1,5
* „ tartaricum	0,5	1,5
Tinct. Strophanthi	1,5	5,0

Die mit einem * versehenen Präparate sind ausserdem noch a luce remotum aufzubewahren. *(Pharm. Zeit. 33, p. 567.)*

Zur Darstellung von Chlorgas für Analysen empfiehlt L. de Koninck, gasförmige Salzsäure auf gekörntes Mangansuperoxyd einwirken zu lassen. Die Salzsäure, in der gewöhnlichen Weise entwickelt, wird durch eine Säule von gekörntem Braunstein geleitet, und zwar so, daſs letzterer

von der Salzsäure von unten nach oben durchstrichen wird, das gebildete Chlor wird dann noch, indem man es Chlorcalcium oder Schwefelsäure durchstreichen läfst, getrocknet. *(Zeit. f. angew. Chemie 1888, p. 507.)*

G. H.

Physiologische Chemie.

Zur Kenntnis der schwefelhaltigen Verbindungen des Harns. Von E. Goldmann und E. Baumann.

Es war bisher als feststehend angenommen und noch durch neuere Prüfungen Stadthagen's bestätigt worden, dafs Cystin oder diesem ähnliche Körper im normalen Harn gar nicht oder in äufserst minimalen Mengen vorkommen. Stadthagen hatte das Cystin durch Kochen mit Bleilösung und Alkali zersetzt und das dabei gebildete Schwefelblei mit Salzsäure zerlegt und die Menge des entbundenen Schwefelwasserstoffs durch Einleiten in eine Silberlösung bestimmt. Bei 12 Versuchen erhielt er aus 1 l Harn im Mittel nur 0,3 mg Schwefel, welches beim Kochen des Harns mit Bleilösung und Kalilauge in Bleisulfid übergeführt worden war. Die Verfasser machten nun gelegentlich die Beobachtung, dafs in dieser mit einigen Tropfen Benzoylchlorid geschüttelten Lösung von Cystin in Natronlauge, in dem Mafse als das Benzoylchlorid verschwindet, ein sehr voluminöser Niederschlag von seidenglänzenden Blättchen entsteht, welcher das Natriumsalz des Benzoylcystins ist und der Formel $C_6H_{10}N_2S_2O_4(C_7H_5O)_2$ entspricht. Dieses Salz ist schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich, in überschüssiger Natronlauge aber fast unlöslich. Versetzt man die verdünnte Lösung dieses Salzes mit einer stärkeren Säure, so erstarrt dieselbe zu einer durchscheinenden Gallerte, aus welcher beim Stehen oder beim Erwärmen die freie Säure sich allmählich in dichteren Flocken abscheidet, so dafs man dieselbe durch Filtration isolieren kann. Das Benzoylcystin ist eine starke Säure, in Wasser so gut wie unlöslich, in reinem Äther wenig, leichter in alkoholhaltigem Äther und noch leichter in Alkohol löslich. Sie krystallisiert aus der alkoholischen Lösung in feinen Nadeln, welche zu blumenkohlartigen Massen vereinigt sind. Es schmilzt bei 156 bis 158°. Beim Kochen mit starker Salzsäure wird es in Benzoësäure und Cystin allmählich gespalten.

Die Analyse der trockenen Substanz ergab Werte, welche der Formel des Benzoylcystins entsprechen. Wenn das Cystin, wie es in hohem Grade wahrscheinlich ist, das Disulfid der α-Amidothiomilchsäure

$$(CH_3 - C{}^{NH_3}_{SH} - COOH)$$

darstellt, so kommt dem Benzoylcystin die folgende Formel zu:

$$\begin{array}{l} (C_6H_5CO -)NH \\ \qquad\qquad\quad S \end{array} > C < \begin{array}{l} CH_3 \\ COOH \end{array}$$
$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad S \\ (C_6H_5CO -)- NH \end{array} > C < \begin{array}{l} CH_3 \\ COOH. \end{array}$$

Aus 1 g reinem Cystin werden beim Schütteln der verdünnten alkalischen Lösung mit 10 ccm Benzoylchlorid 1,7 g Benzoylcystin erhalten, während die Theorie 1,86 g erwarten läfst. Beim Kochen mit Alkalien wird das Benzoylcystin, unter Abspaltung von Schwefel, zersetzt wie das Cystin. Es ist jedoch zur Beendigung dieser Zersetzung ein mehrstündiges Erwärmen auf 100° erforderlich.

Der Umstand, dafs das Benzoylcystin aus wässerigen Flüssigkeiten leicht durch Äther aufgenommen und dadurch von den übrigen Harn-

bestandteilen getrennt werden kann, liefs diesen Körper für den Nachweis kleiner Mengen von Cystin im Harn besonders geeignet erscheinen.

Nach von den Verfassern gemachten Vorversuchen mit Benzoylcystin versetztem frischen Harn wurde normaler Harn in gleicher Weise mit Benzoylchlorid und Natronlauge behandelt und weiter verarbeitet. Bei der wiederholten Prüfung normalen Harns nach dieser Methode ergab sich, dafs durchschnittlich mehr Schwefelblei gewonnen wurde, als Stadthagen erhalten hatte, obschon dieselbe nur einen Teil des Cystins nachweisen liefs.

Eine Erklärung dieses Umstandes ergab sich bei der genaueren Prüfung des Verhaltens von Cystin gegen alkalische Bleilösung, indem das Cystin seinen Schwefel beim Erhitzen mit Alkalien wohl leicht, aber nicht, wie man bisher allgemein glaubte, auch vollständig abgebe. Denn wenn man von der beim schwachen Erwärmen von Cystin mit Bleioxyd und Natronlauge eintretenden Schwefelbleiabscheidung die gelbgefärbte Lösung nach einiger Zeit vom Schwefelblei abfiltriert und kocht, so entsteht wiederum eine Schwefelbleiabscheidung und man kann diesen Versuch noch des öfteren wiederholen.

Aus dem Mitgeteilten geht nun hervor:

1. dafs im normalen Harn geringe Mengen von Cystin oder einem dem Cystin sehr ähnlichen Körper enthalten sind,
2. dafs durch Kochen einer alkalischen Lösung von Cystin der Schwefel des Cystins langsam und unvollkommen abgespalten wird,
3. dafs diese Zersetzung des Cystins noch weniger vollständig ist, wenn cystinhaltiger Harn mit alkalischer Bleilösung erhitzt wird.

(Zeitschr. f. physiol. Chemie XII, p. 3.)

Über die Farbenreaktionen des Eiweifs. Von Prof. E. Salkowski.

Die lange bekannten Farbenreaktionen des Eiweifs haben ein erhöhtes Interesse gewonnen, seitdem festgestellt ist, dafs ein Teil des Eiweifsmoleküls in die Reihe der aromatischen Substanzen gehört, denn dieselben stehen, wenigstens zum Teil, ohne Zweifel mit der aromatischen Gruppe des Eiweifs im Zusammenhange.

Die bisher aus dem Eiweifs durch Fäulniszersetzung dargestellten aromatischen Substanzen lassen sich ohne Zwang in drei Gruppen teilen:

I. die Phenolgruppe, zu welcher das Tyrosin, die aromatischen Oxysäuren, das Phenol und Kresol gehören,
II. die Phenylgruppe, welche die Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure in sich schliefst, und
III. die Indolgruppe, zu welcher man das Indol, Skatol und die Skatolcarbonsäure zu rechnen hat.

Ob man nun annimmt, dafs diese Gruppen schon im Eiweifsmolekül präformiert sind oder dafs im Eiweifs nur eine aromatische Gruppe präformiert ist und die erwähnten Gruppen nur mit grofser Leichtigkeit aus dem Eiweifs entstehen, so ist doch in jedem Falle die Frage berechtigt, auf welche der drei Gruppen die einzelnen Farbenreaktionen zu beziehen sind.

Verfafser hat hierüber eine Reihe von Versuchen angestellt und teilt die Ergebnisse seiner Versuche wie folgt mit:

1. Die Millon'sche Reaktion. Diese Reaktion zeigt bekanntlich das Eiweifs und die Verdauungsprodukte desselben, während der Leim und das Leimpepton dies nur andeutungsweise thun. Auch kann diese Reaktion in Eiweifslösungen, bei Gegenwart von viel Chlornatrium, ganz ausbleiben und liegt der Grund dafür offenbar in der Umsetzung der

Nitrate und Nitrite des Quecksilbers in Chlorür und Chlorid. Kühne spricht bereits in seinem Lehrbuch die Vermutung aus, dafs die Millon'sche Reaktion auf dem im Eiweis präformierten Tyrosin beruhen dürfte, und O. Nasse gibt dieser Ansicht bestimmten Ausdruck und weist gleichzeitig nach, dafs nur diejenigen Benzolderivate, in denen ein H durch Hydroxyl vertreten ist, diese Reaktion zeigen, während diejenigen, in denen mehr als 1 Atom H durch OH ersetzt wird, es nicht thun. Seitdem besteht wohl über die Deutung der Millon'schen Eiweifsreaktion allgemeine Übereinstimmung und man kann sich leicht überzeugen, dafs von den durch Fäulniszersetzung erhaltenen Eiweifsderivaten nur diejenigen, welche der ersten Gruppe angehören, mit Millon'schem Reagens eine Reaktion geben, die der zweiten und dritten Gruppe aber nicht. Bedingung ist aber, dafs man sich einer genau nach der ursprünglichen Vorschrift hergestellten Millon'schen Lösung bedient, indem man eine bei sehr gelinder Wärme bereitete Lösung von 1 Gewichtsteil Quecksilber in 1 Gewichtsteil Salpetersäure, welche $4^1/_2$ Äq. Wasser und 1 Äq. wasserfreie Säure enthält (das ist ungefähr Salpetersäure von 1,4 spez. Gewicht), verwendet. Die Lösung wird vor dem Gebrauch mit 2 Volumen Wasser verdünnt, kann aber auch weniger verdünnt sein. Es ist vor dem Gebrauch einer nicht nach dieser Vorschrift dargestellten Lösung, sowie auch vor dem Zusatz von rauchender Salpetersäure und Kaliumnitrit zu warnen, ganz besonders dann, wenn man mit dem Millon'schen Reagens irgend welche aus Eiweifskörpern erhaltene Lösungen in der Absicht prüft, aus dem Eintreten oder Nichteintreten der Reaktion Schlüsse auf die Natur des in der Lösung enthaltenen Derivates zu machen.

Auch der Leim gibt eine, wenn auch schwache, aber unbezweifelbare Reaktion, die jedenfalls auf einer Beimischung von Pepton zum Leim beruht, die sich kaum vermeiden läfst; jedenfalls ist auch in diesem Falle die Reaktion auf die Phenolatomgruppe zurückzuführen, denn dafür spricht, dafs sich unter den Produkten der trockenen Destillation reinster Gelatine nach Weidel und Cimician Spuren von Phenol finden.

2. Die Xanthoproteïn-Reaktion, welche, nach der allgemein herrschenden Ansicht, auf der Bildung von Nitroderivaten beruht. Direkte Versuche mit den einzelnen Eiweifsderivaten haben dem Verfasser folgende Resultate ergeben und wurden bei denselben sehr geringe Quantitäten der betreffenden Substanz mit reiner Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht zum Sieden erhitzt:

1. Die Körper der Gruppe I ergaben unter diesen Umständen alle starke Reaktion, namentlich die Oxysäuren und das Phenol; sie werden demnach leicht nitriert unter Bildung gelblicher Derivate, nur etwas weniger leicht reagiert das Tyrosin.
2. Die Lösungen der Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure in Salpetersäure färbten sich beim Erhitzen fast gar nicht, auch mit rauchender Salpetersäure nur wenig; sie werden demnach durch schwache Salpetersäure nicht nitriert, jedenfalls sind die entstehenden Nitroderivate ungefärbt. Ebendasselbe gilt für die im Eiweifs mit Wahrscheinlichkeit als präformiert anzunehmende Phenylamidopropionsäure E. Schulze's.
3. Von den Körpern der Gruppe III geben das Skatol und die Skatolcarbonsäure starke Reaktion, schwieriger wird das Indol angegriffen, wenn man nicht rauchende Salpetersäure hinzusetzt.

Für die Xanthoproteïn-Reaktion des Eiweifs wird also zuerst die Phenolgruppe, aufserdem auch die Indolgruppe, nicht oder nur in ganz untergeordnetem Grade die Phenylgruppe in Betracht kommen.

Die Xanthoproteïn-Reaktion kann unter Umständen recht gut zur Schätzung und annähernden quantitativen Bestimmung von Pepton, vielleicht auch von Eiweiſs, dienen. Das gewöhnlich hierzu benutzte, von Schmidt-Mülheim herrührende Verfahren (Zusatz von Natronlauge und Kupfersulfat und Vergleichung der Farbenintensität mit einer ebenso behandelten Peptonlösung von bekanntem Gehalt) leidet bekanntlich an einer Reihe von Übelständen, denn 1. geben Leim und Leimpepton dieselbe Violettfärbung; 2. hat es seine Schwierigkeit, den Zusatz von Kupfersulfat so zu bemessen, daſs die höchste Farbenintensität und dabei doch dieselbe Nuance der Färbung erzielt wird wie in der Vergleichslösung, und 3. ist die Eigenfärbung der zu untersuchenden Flüssigkeit oft sehr störend.

Von allen diesen Einwendungen ist das auf der Xanthoproteïn-Reaktion beruhende Verfahren frei, denn Leim und Leimpepton kommen wegen der nur ganz minimalen Reaktion nicht in Betracht; die Erzielung der gröſsten Farbenintensität unterliegt keinen Schwierigkeiten und die Eigenfärbung der Flüssigkeit stört nicht, abgesehen etwa von ganz abnormen Fällen. Daſs Körper wie Phenol etc. nicht zugegen sein dürfen, ist selbstverständlich.

3. Die Reaktion von Adamkiewicz. Versetzt man die Lösung irgend eines Eiweiſskörpers in nicht zu wenig Essigsäure mit konzentrierter Schwefelsäure, so färbt sie sich schön purpurfarben mit grünem Reflex. Spektroskopisch soll die Lösung, nach Adamkiewicz, bei passender Verdünnung einen Absorptionsstreifen zwischen C und F zeigen, wie das Urobilin.

Die Reaktion ist sehr scharf und sicher, kann aber, nach des Verfassers Erfahrungen, unter besonderen Bedingungen ausbleiben. Es sind daher die Versuche mit den Fäulnisderivaten des Eiweiſs so anzustellen, daſs der betreffende Körper direkt in Eiweiſs gelöst und die Schwefelsäure langsam zuflieſsen gelassen wird. War der Eisessig zur Lösung der Substanz vorher erhitzt, so muſs die Lösung vor dem Zusatz der Schwefelsäure erkalten. Die Schwefelsäure mischt sich so ganz langsam mit der Eisessiglösung und die Reaktion entwickelt sich in einer mehr oder weniger breiten Zone. Eine vollständige Durchmischung hält Verfasser nicht für ratsam, weil die Reaktion dann leicht miſslingt oder schlecht ausfällt, zumeist infolge zu starker Erhitzung.

Es traten merkliche Farbenerscheinungen nicht ein bei: Phenylessigsäure, Phenylpropionsäure, Amidophenylpropionsäure, Phenol, käuflichem Kresol, aus Eiweiſsfäulnis erhaltenem Phenol- resp. Kresol-Gemisch, p-Oxyphenylessigsäure und Hydroparacumarsäure. Dagegen ergaben die Körper der Gruppe III Färbung. Die kalt bereitete essigsaure Lösung der Skatolcarbonsäure färbt sich schon ohne Zusatz von Schwefelsäure beim Stehen ein wenig rosa und nimmt bis zur Purpurfarbe nach Zusatz von Schwefelsäure zu, auch grüner Reflex ist bemerkbar, die Farbenerscheinungen erreichen aber keine besondere Intensität. Auſserordentlich verstärkt aber wird die Färbung durch vorsichtigen Zusatz von Kaliumnitratlösung. Der Zusatz darf aber nur minimal sein, denn ist er zu groſs, so äuſsert er die entgegengesetzte Wirkung. Die Eiweiſsreaktion verhält sich nach des Verfassers Beobachtungen ganz ähnlich.

Die Farbenerscheinungen, welche einen Zusatz von Schwefelsäure zur essigsauren Lösung des Indols und Skatols, sowie beim nachträglichen Zusatz eines Minimums von KNO_2 auftreten, sind nicht konstant und sind hier offenbar die relativen Mengenverhältnisse der in Betracht kommenden Substanzen von groſsem Einfluſs. Soviel ist sicher, daſs für das Zustandekommen der Reaktion von Adamkiewicz von den aromatischen Gruppen des Eiweiſs nur die dritte in Betracht kommt, während es zweifelhaft bleibt, ob nur die Skatolcarbonsäure an derselben beteiligt ist, oder auch die beiden anderen Körper.

4. Die Reaktion mit starker Salzsäure. An derjenigen Reaktion des Eiweifskörpers, deren Bedingungen L. Liebermann (Centralbl. f. d. med. Wiss. 1887, p. 18) näher präcisiert hat, der Blau- resp. Violettfärbung mit starker Salzsäure, scheint die aromatische Gruppe des Eiweifs nicht beteiligt; Verfasser ist es nicht gelungen, irgend in Betracht kommende Farbenerscheinungen beim Erhitzen der einzelnen Fäulnisderivate mit rauchender Salzsäure zu erhalten. *(Zeitschr. f. physiol. Chemie XII, p. 3.)* *P.*

Toxikologie.

Zur Geschichte und Kasuistik des Lathyrismus. Von Bernh. Schuchardt in Gotha. Gesundheitsschädigungen durch verdorbene Nahrungsmittel sind seit jeher, besonders bei dem ärmeren Teile der Bevölkerung, vorgekommen, zunächst bei solcher Kost, welche dem Tierreich entnommen und durch Fäulnisverderbnis verändert war. Die Ursache solcher Gesundheitsschädigung durch in Zersetzung befindliche animalische Kost wurde in neuerer Zeit in den bei der Fäulnis dieser Stoffe sich bildenden alkaloidartigen Körpern gefunden, welche nach Selmi „Ptomaïne“ oder, wie Kobert empfiehlt, „Ptomatine“ genannt werden.

Doch nicht allein bei Nahrungsmitteln tierischen, sondern auch pflanzlichen Ursprungs hat man gesundheitsschädliche Wirkungen beobachtet, und da bei der Ernährung mit vegetabilischen Substanzen in erster Reihe die verschiedenen Samen in Betracht kommen, bei diesen wahrgenommen, dafs sich an der schädlichen Einwirkung derselben bei irgend welcher Verderbnis vorzugsweise die an und für sich unschädlichen Eiweifsverbindungen beteiligen, aus denen sich bei den Zersetzungsvorgängen schädliche, giftige, ptomaïnartige Substanzen entwickeln. So hat man als Ursache der Pellagra die verdorbene Maisnahrung und die in letzterer sich bildenden Maisalkaloide, als Ursache der Lupinose eine aus den Lupinen unter gewissen Verhältnissen sich bildende schädliche Substanz aufgefunden. Auch aus anderen Samen, besonders aus der grofsen Familie der Leguminosen, welche auch für den Menschen so wertvolle und in grofser Ausdehnung gebrauchte Nahrungsmittel liefern, welche an und für sich in unverdorbenem Zustande ganz unschädlich sind, können sich schädliche Stoffe, Zersetzungsgifte entwickeln, welche man Pflanzenptomaïne oder Pflanzenptomatine nennen könnte. Man darf dieselben natürlich nicht mit den eigentlichen Pflanzenalkaloiden verwechseln, welche ursprünglich fertig gebildet und nicht nur in den Samen, sondern in der ganzen Pflanze vorkommen. Der Same solcher Pflanzen ist selbstverständlich als Nahrungsmittel nicht verwendbar und können Schädigungen mit demselben nur durch Verwechselung und Unvorsichtigkeit vorkommen.

Es wird neuerdings der Frage nach dem Entstehen von Fäulnisgiften bei Zersetzungen von Samennahrung eine regere Aufmerksamkeit zugewendet und haben Reinemann und Jansen beobachtet, dafs sich aus Erbsen, Bohnen und Wicken intensive Fäulnisgifte entwickeln können. Es kommt jedoch nicht nur die Bildung von Pflanzenptomaïnen bei den schädlichen Wirkungen solcher Nahrungsmittel in Betracht, sondern es kommt auch darauf an, ob und in welcher Weise das Auftreten von Pilzen zu solcher Einwirkung Veranlassung gibt.

Verfasser hat sich die Aufgabe gestellt, die durch die Einwirkung der Samen verschiedener Lathyrusarten auf den Menschen hervorgerufenen Gesundheitsschädigungen in den bis jetzt beobachteten Fällen vorzuführen, um auf diese Weise vielleicht zu einem Einblick in das Wesen der Lathyruswirkung und der im Körper durch dieselbe hervor-

gerufenen Veränderungen zu gelangen. Indem wir auf die spezielle Schilderung dieser Fälle hinweisen, geben wir hier noch des Verfassers Schlufswort wieder:

Es haben sich über die Art und Weise, wie die aus den Samen von Lathyrusarten bereiteten Nahrungsmittel eine Reihe von Gesundheitsschädigungen hervorzurufen vermögen, im Laufe der Zeit verschiedene Ansichten gebildet; die einen schreiben den Lathyrussamen die Veranlassung zu den krankhaften Erscheinungen nur insoweit zu, als dieselben in verdorbenem Zustande, oder etwa von einer dem Mutterkorn ähnlichen Krankheit ergriffen waren; andere sind der Meinung, dafs nicht die Lathyrussamen, sondern andere ihnen beigemischte Samen die schädlichen Einflüsse geübt haben; wieder andere halten die krankhaften Erscheinungen nach dem Genusse von Lathyrussamen für die Folge der Einwirkung von Stoffen, welche ursprünglich und an und für sich in denselben enthalten sind, und dies ist die von den meisten neueren Nervenpathologen vertretene Ansicht. *(Sep.-Abdr. a. d. „D. Archiv f. klin. Med.“ XL.)*

Untersuchungen über Andromedotoxin, den giftigen Bestandteil der Ericaceae, von H. G. de Zaayer; mitgeteilt von Prof. P. C. Plugge in Groningen. (Separatabdruck a. d. „Archiv f. d. ges. Phys. Bd. 40.) Prof. P. C. Plugge, welcher bereits in dieser Zeitschrift (1883 Seite 1 und 813, 1885 Seite 905 u. 914) über das von ihm zuerst dargestellte Andromedotoxin, welches er aus Andromeda Japonica, polifolia, Catesbaci und calyculata, sowie aus Azalea indica und Rhododendron ponticum abgeschieden, hatte de Zaayer veranlafst, ein eingehendes Studium dieses giftigen Stoffes zu unternehmen, und berichtet er nun über die Resultate dieser Untersuchung.

Zur Darstellung desselben wurden die Blätter von Rhododendron ponticum L. verwendet, welche nach vorheriger Zerkleinerung dreimal mit einer reichlichen Quantität kochenden Wassers ausgezogen wurden. Die vereinigten Kolaturen wurden eingedampft und die konzentrierte Flüssigkeit hintereinander mit neutralem und basischem Bleiacetat präcipitiert. In der von dem voluminösen Niederschlag abfiltrierten Flüssigkeit wurde das Blei durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, die bleifreie Lösung unter starker Luftverdünnung eingedunstet und diese konzentrierte Flüssigkeit wiederholt mit reichlichen Quantitäten Chloroform ausgeschüttelt. Der nach dem Abdunsten des Chloroforms gesammelte Rückstand war amorph, harzig und ein wenig gefärbt; die Reste der späteren Ausschüttelungen, die augenscheinlich weniger Verunreinigungen enthielten, zeigten Neigung zur Krystallisation. Das so gewonnene Andromedotoxin wurde, zum Zweck der Reinigung, in Chloroform (oder in Alkohol) gelöst und dann durch Beifügung einer reichlichen Quantität Äther das Andromedotoxin aus der Lösung abgeschieden und setzte sich in warzenförmigen Krystallen ab. Nach mehrmaliger Wiederholung der beschriebenen Operation wurden schliefslich gut ausgebildete farblose Krystallnadeln gewonnen.

Das reine Andromedotoxin besteht aus vollkommen reinen, zierlichen Krystallnädelchen mit einem Schmelzpunkt von 228 bis 229^0. Es löst sich in folgenden Lösungsmitteln bei $+ 12^1/_2{}^0$: in Wasser 2,81 Proz., Alkohol (von 94 Proz.) 11,1 Proz., Amylalkohol 1,14 Proz., Chloroform 0,26 Proz., Äther 0,07 Proz., Benzol 0,004 Proz. Eigentümlich ist, dafs das Andromedotoxin in Wasser, Alkohol und Amylalkohol gelöst die Polarisationsebene nach links, in Chloroform gelöst hingegen nach rechts dreht.

Bezüglich seiner chemischen Eigenschaften ist zu erwähnen, dafs das Andromedotoxin zu den indifferenten, stickstoffreien Körpern

gehört, dafs seine Lösung in indifferenten Flüssigkeiten neutral reagiert und dafs es von keinem der sogenannten allgemeinen Alkaloidreagentien präcipitiert wird. Charakteristisch hingegen ist sein Verhalten gegenüber konzentrierten und verdünnten Mineralsäuren, indem bei Behandlung mit denselben sehr intensiv rot gefärbte Zersetzungsprodukte auftreten, welche ein so starkes Färbungsvermögen besitzen, dafs die rote Farbe als empfindliche Identitätsreaktion gelten kann.

Die wichtigsten Reaktionen zur Erkennung des Andromedotoxin sind folgende:

1. Konzentrierte Schwefelsäure färbt das A. (z. B. einen geringen Verdunstungsrest aus der Chloroformlösung) unmittelbar dunkelrotbraun und löst es allmählich mit jener Farbe. Diese Farbe hält sich sehr lange und wird bei Erwärmung noch tiefer rot; bei Verdünnung mit Wasser geht sie in lichtes Maulbeerrot über. Bei Zusatz von Alkalien verschwindet sie, kehrt aber bei Ansäuerung mit Schwefelsäure wieder zurück.
2. Bei Eindunstung mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) auf dem Wasserbade entsteht eine schöne rosenrote Farbe. Bei dem vollkommen reinen A. wird während dieser Eindunstung kein Geruch wahrgenommen, ist dasselbe aber nicht vollkommen rein, so tritt bei dieser Reaktion der intensive und sehr charakteristische Geruch nach Ericinol, des Zersetzungsproduktes von anhangendem Ericolin, auf.
3. Verdünnte Salzsäure verhält sich ähnlich wie verdünnte Schwefelsäure, nur färbt sich der Rest bei starker Eindunstung mehr violettrot.
4. Verdünnte Phosphorsäure (25 proz.) gibt beim Eindampfen mit A. ebenfalls eine maulbeerrote Farbe und tritt diese Reaktion ebenso wie bei Schwefel- und Salzsäure noch mit äufserst geringen Quantitäten des Stoffes deutlich ein.

Das Andromedotoxin entspricht der Formel $C_{31}H_{51}O_{10}$.

Die giftigen Wirkungen des Andromedotoxins wurden durch Einwirken auf Frösche, Tauben, Kaninchen und Katzen konstatiert und beträgt die Dosis letalis für Frösche 0,1 mg, Tauben 0,1 mg, Kaninchen 0,25 mg, Hunde 0,3 mg und Katzen 0,45 mg per Kilogr. — Chemische Gegengifte sind bis jetzt noch nicht bekannt. Man wird also, wenn dies nicht schon infolge der brechenerregenden Wirkung des Stoffes geschehen ist, das Gift sobald wie möglich aus dem Magen entfernen und sich auf eine symptomatische Behandlung beschränken müssen, wobei alle die Mittel indiziert sind, welche die bedrohte Atmung wieder herstellen können. Als Ermittelungsmethode ist die Dragendorff'sche unter der Modifikation zu empfehlen, dafs beim Ausziehen der zu untersuchenden Masse keine Säure beigefügt wird, da auch durch die Säure die Löslichkeit sich nicht erhöht. Nach dem Ausziehen und Reinigen der Flüssigkeit durch Eindampfen, Aufnehmen in starkem Alkohol etc. kann nach Belieben und, wo nötig, mit Petroleumäther ausgeschüttelt werden, da hierin das Andromedotoxin vollkommen unlöslich ist. Man schüttelt dann statt mit Benzol besser mit Chloroform aus, weil dieses letztere mehr von dem Andromedotoxin aufnimmt. Auch später bei der Ausschüttelung mit Benzol, Chloroform und Amylalkohol wird überall das Andromedotoxin vorgefunden werden, natürlich wenn die saure Flüssigkeit nicht schon sehr lange und oft mit Chloroform geschüttelt ist. Mit dem bei der Verdunstung der Chloroformlösung zurückbleibendem Reste kann man dann die oben beschriebenen Reaktionen vornehmen. *P.*

C. Bücherschau.

Elemente der Experimental-Chemie. Ein methodischer Leitfaden für den chemischen Unterricht an höheren Lehranstalten. Von Dr. O. Lubarsch, ordentlichem Lehrer am Friedrichs-Realgymnasium zu Berlin. In zwei Teilen. II. Teil: Die Metalle. Berlin, Verlag von Julius Springer. 1888.

Der zweite Teil von Lubarsch's Leitfaden ist dem ersten, vor kurzem an dieser Stelle besprochenen (Archiv d. Pharm. 26, p. 712) sehr rasch gefolgt und zwar in gleich guter Ausführung, so dafs alles damals gespendete Lob auch jetzt völlig zu Recht bestehen bleibt.

Es sei deshalb nur erwähnt, dafs der Verfasser der Behandlung eines jeden Metalles am Schlufs einen kurzen Abschnitt: „Analytisches Verhalten der . . . . salze“ beifügt, in welchem die wichtigsten Reaktionen der betreffenden Salze knapp und präcis zusammengefafst werden. Ein Anhang des Leitfadens bringt das Wesentlichste der Spektralanalyse und unter dem Titel: „Die Theorien der modernen Chemie“ eine Besprechung des periodischen Systems der Elemente und der thermochemischen Erscheinungen, welche in enger Begrenzung auf das Wichtigste, zumal des letzteren interessanten Gebietes, den Stoff völlig klar beleuchtet. Das Werk sei bestens empfohlen.

Geseke. *Dr. Carl Jehn.*

Von der **Gaea,** Centralorgan zur Verbreitung naturwissenschaftlicher und geographischer Kenntnisse, herausgegeben von Dr. H. Klein, sind Heft IX und X ausgegeben.

Das erstere beginnt mit einem Aufsatz über „Tierleben in der Wüste“ von Dr. A. Seitz in Bahia, in dem er seine in drei Weltteilen gemachten eigenen Beobachtungen niederlegt und vielfach verbreitete irrige Ansichten richtigstellt. Nach näherer Angabe über die geographische Verbreitung wirklicher Wüsten und den denselben trotz mannigfacher Abweichung bezüglich ihrer Flora und Fauna zukommenden gemeinschaftlichen Charakter versucht er, dem Leser ein möglichst getreues Wüstenbild vorzuführen. Weiter, p. 521, berichtet Dr. J. M. Pernter, Docent und Adjunkt der k. k. meteorologischen Centralanstalt in Wien, über seine Winterexpedition auf den circa 2800 m hohen Sonnenblickgipfel (bei Heiligenblut), seinen vierwöchentlichen Aufenthalt daselbst in der jüngst dort oben erbauten Wetterwarte und seine ausgeführten meteorologischen Untersuchungen und Beobachtungen. Die Warte ist mit den hierzu erforderlichen Instrumenten ausgerüstet, bei deren Errichtung überhaupt auf naturwissenschaftliche Forschungen Rücksicht genommen. P. 535—548 finden wir eine Abhandlung über Gewitter und Gewitterbeobachtungen von Professor Dr. Hahn-Königsberg. In derselben macht Verfasser Mitteilungen und Vorschläge, welche dazu beitragen sollen, über die äufseren Erscheinungen der Gewitterwolken, die Form des Blitzes, über Wetterleuchten etc. zuverlässige, wirklich brauchbare Beobachtungen anzustellen. In der X. Lieferung bespricht Herausgeber die neueren, die Veränderungen der Erdoberfläche betreffenden Forschungen und bezieht sich dabei auf die epochemachenden Untersuchungen und das auch für die erdgeschichtliche Vergangenheit bedeutende Werk von Professor Suefs in Wien: „Das Antlitz der Erde“, dessen zweiter Band sich ausschliefslich mit dem Meere unter geologischen Gesichtspunkten beschäftigt. Die Frage, ob vor Jahrtausenden die Gestalt der Festländer und Meere die annähernd gleiche wie zu unserer Zeit, oder

ob sich dereinst andere Kontinente aus der Flut erhoben, ist durch die betreffenden Arbeiten wesentlich gefördert. Weiter findet sich in derselben die Wiedergabe eines von Prof. Buchner-München im polytechnischen Verein gehaltenen, speziell für die pharmaceutischen Kreise höchst interessanten Vortrages über „die chemischen Elemente“, die Bausteine der Schöpfung, die Fundamente alles Bestehenden. In allgemein verständlicher, anregender Form wird die Entwickelungsgeschichte, welche die Chemie Jahrhunderte hindurch bis zu den heutigen Anschauungen durchlaufen, geschildert, welche gewaltige Arbeit dazu gehörte, ehe der Begriff der chemischen Elemente festgestellt wurde. Ganz besonders wird in demselben die Zeit der Alchymisten und ihres Strebens, die unedlen Metalle in edle, in Gold, zu verwandeln, den Stein der Weisen, ein untrügliches Lebenselixier zu entdecken, berücksichtigt und dabei hervorgehoben, welche nicht zu unterschätzende Kulturarbeit, welche Entdeckungen wir ihrem begeisterten Streben zu danken haben. Hieran schliefst sich die Fortsetzung der Abhandlung über Gewitter und Gewitterbeobachtungen aus letzter Lieferung, in der die verschiedenen Formen des Blitzes, geradlinige, zickzackförmige, Funken- und Kugelblitze, besprochen werden. — Beide Hefte zeugen von dem Streben des Herausgebers, den vielseitigen Ansprüchen des grofsen Abonnentenkreises Rechnung zu tragen.

Jena. *Dr. Bertram.*

Flora des Fürstentums Lüneburg, des Herzogtums Lauenburg und der freien Stadt Hamburg von C. Nöldcke. Celle. Verlag der Capaun-Karlowa'schen Buchhandl. 1888. 7 bis 8 Liefer. à Mark 1.

In der ausgegebenen ersten, den allgemeinen Teil bildenden Lieferung wird unter Kapitel I die Begrenzung des Gebietes näher festgestellt, unter Kapitel II eine allgemeine Charakteristik der Terrainverhältnisse gegeben und dabei auf die verschiedene Vegetation des Hügellandes, des Gebietes der Heide und der Marschen hingewiesen. In Kapitel III bespricht der Herr Verfasser die geographischen Verhältnisse, soweit sie die Flora beeinflussen. Während die einzelnen Glieder der Trias, die Schichten des Jura wie auch die Tertiärbildungen nur untergeordnete Bedeutung für das Gebiet haben, zeigen die verschiedenen Abteilungen der Kreide schon gröfsere Ausdehnung. Den gröfsten Teil des Gebietes erfüllt das Diluvium, soweit nicht Flüsse, Bäche, Sümpfe und Moore noch jüngere Schichten darüber abgelagert haben. Hieran schliefst sich in Kapitel IV eine Besprechung der Gliederung des Gebietes nach den schon erwähnten drei besonderen Vegetationsverhältnissen: 1. das südlichste Gebiet, Hügelland, 2. das Gebiet der Heide, 3. das der Marschen. — In eingehender Weise wird Wald-, Wiesen- und Ackervegetation getrennt behandelt und überall werden die charakteristischen Pflanzen angeführt. Die hier gegebenen geographischen und statistischen Notizen verdienen besondere Anerkennung. Die weiteren Kapitel — VI bis IX — betreffen die Salzvegetation des Gebietes, die in dasselbe eingeführten fremden Pflanzen, die hier beobachteten Bastarde, die Vegetationsgrenzen innerhalb des Gebietes und die Verbreitung einzelner Pflanzen in demselben. Wenn sich Verfasser in der vorliegenden Einleitung ausführlicher und eingehender ausgesprochen, als dies bei einer Lokalflora üblich, so rechtfertigt sich dies wohl durch die hier in Betracht kommenden besonderen Verhältnisse. Mit der nächsten Lieferung wird der spezielle Teil, die Beschreibung der bisher im Gebiet beobachteten Pflanzen nach dem natürlichen System, beginnen und bleibt weiterer Bericht über dieselbe vorbehalten.

Jena. *Dr. Bertram.*

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

1888. November. 2

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XV. Jahrgang, Bd. 226, Hft. 22. (3. Reihe, Bd. 26, Hft. 22.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin.

Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

Inhalt:

A. Originalmitteilungen.

Seite

G. Kafsner, Weitere Untersuchungen über das Panicol 1001
F. A. Flückiger, Neue Beiträge zur Geschichte der Pharmacie in Italien 1017
F. A. Flückiger, Die Insel Socotra 1024

B. Monatsbericht.

Seite

C. Liebermann u. O. Liebreich, Das Isatropylcocaïn 1027
R. Nietzki u. Frd. Schmidt, Über Dioxychinon u. Tetroxybenzol 1028
Th. Poleck u. C. Goercki, Über neue Sulfochloride des Quecksilbers 1028
L. Lucas, Anthracenhydrüre 1029
Karl Metzeler, Jodderivate des Chinons 1029
W. Will und C. Bredig, Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin 1030
Ad. Claus u. O. Putensen, Cyanursaure Salze 1030
R. Fresenius, Die Soolquelle im Admiralsgartenbad zu Berlin 1031
Dr. H. Sahli, Über den Ersatz des Buchenholzteerkreosots in der Behandlung der Phthise durch Guajacol 1031
Dr. J. Prior, Die klinische Bedeutung des Sparteïnum sulfuricum 1032
Dr. O. Johannsen, Prophylacticum gegen Diphtherie . 1032
M. A. Fritsche, Gegen akuten Schnupfen 1032
K. Bettelheim, Modifikation der Bandwurmkur 1032
Dr. O. Hauser, Über den therapeut. Wert des Lipanins 1033
Prof. Rudolf Kobert, Über Naphtalol 1033
Dr. Debierre, Über die Anwendung des Terpinols und des Terpins 1033
Martineau, Lithiumcarbonat und Natriumarsenit bei gicht. Diabetes 1034
Huchard, Pillen geg. Magenschmerzen d. Bleichsüchtigen 1034
Milchsekretion 1035
Martin, Anästhesierung beim Zahnausziehen 1035
Jorisenne, Gerstenkorn . . 1035
Boch, Eczem der Lider . . . 1035
Dr. Endler, Rachenkatarrh 1035
Grisolle, Geg. Incontinentia urinae 1035
Montard Martin, Gegen Hämorrhagien 1035
Dr. H. Selldén, Quecksilbercyanid gegen Diphtherie . . 1035
Dr. Skinner, Die Behandlung der Seekrankheit . . . 1036
Dr. Patin, Unblutige Behandlung d. eingewachsen. Nagels 1036

Ausgegeben den 30. November.

Seite

Collodium antisepticum 1036
Dr. Lowe, Benzol gegen Keuchhusten 1037
Berthelot, Die Stickstoffbindung durch Pflanzen und Ackererde 1037
Balland, Über die Entwickelung der Getreidekörner . . 1037
Hirn, Kohleglühlämpchen . . 1037
Doelter, Die künstliche Herstellung von Glimmer 1037
Engel, Chlorwasserstoffsaure Chlormetalle 1038
Über das Gypsen der Weine . 1038
Jungfleisch u. Grimbert, Über die Lävulose 1038
Macquaire, Die Einwirkung von Bleiessig auf Glykose . 1039
Gautier und Mourgues, Über die Alkaloide im Leberthran 1039
Campani und Grimaldi, Samen von Lupinus albus . 1039
Cotton, Arganin 1039
Brociner, Einige Alkaloidreaktionen 1040
Coppola, Pilocarpin und seine Derivate 1040
Bruylants, Das Saccharin . 1040
Gamaleïa, Über gelungene Schutzimpfung geg. Cholera 1041
Villemin, Tuberkelbazillus . 1041
Mussi, Nachweis von Cocaïnvergiftungen 1042
Chibret, Die antiseptische Wirkung von Quecksilberoxycyanid 1042
Marcano, Über die Peptongärung des Fleisches 1042
Buttin, Syrup. Ipecacuanhae 1043
Coscera, Das Gelbwerden der Jodkaliumsalbe 1043
Meunier, Mannitanhydrid u. Bittermandelöl 1043
Guareschi, β-Chlor-α-Bromnaphtalin 1043
Heckel und Schlagdenhauffen, Guttapercha lief. Milchsaftbäume 1043
Jos. A. Palen, Rhus glabra 1044
David Hooper, Einige Drogen aus British Sikkim 1044
Prof. MacOwan, Sutherlandia frutescens 1045
Francis Ransom, Über Cephaëlis Tomentosa 1045
Dr. Phipson, Antirrhinum majus 1046
F. R. Weiser, Pilea pumila . 1046
Wm. Crutcher, Helianthem. canadense 1046
William Elborne, Samen von Cassia Tora L. 1046
E. M. Holmes, Üb. die wahre Stammpflanze des Sternanis 1047
R. H. Davies, Alkaloidgehalt verschiedener Chinin-Eisencitratpräparate 1047

C. Bücherschau.

Zeitschrift für wissenschaftl. Mikroskopie etc. von Dr. W. Behrens. Braunschweig, bei H. Bruhn. Bd. V, Heft 3 1048

Anzeigen.

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämtlicher Gefäfse u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäfse. [25]

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franko.

ARCHIV DER PHARMACIE.

26. Band, 22. Heft.

A. Originalmitteilungen.

Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.

Weitere Untersuchungen über das Panicol.

Von G. Kafsner, Assistent am pharm. Institut.

Nachdem ich bereits früher (Archiv d. Pharm. Heft 9 1887 und Heft 12 1888) über den im fetten Öl der Hirse vorkommenden krystallisierenden Körper, das Panicol, berichtet und gefunden hatte, dafs die nächsten Spaltungsprodukte desselben, unter Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, Jodmethyl und ein Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_{17}OH$ sind, mufste es meine nächste Aufgabe sein, auch die Natur dieses Komponenten kennen zu lernen, aus welcher sich dann die Konstitution des Gesamtkörpers ergeben konnte.

Zu diesem Zwecke schien es mir vorteilhaft, das Panicol als solches weiterer Behandlung zu unterwerfen, da anzunehmen war, dafs die in ihm vorhandene Methylgruppe, durch Sauerstoff mit dem übrigen Komplex verkettet, keine Störungen in den Erscheinungen hervorbringen würde.

Von der Ansicht ausgehend, dafs das Panicol ein Abkömmling der Benzolreihe sei, da es unzersetzt sublimiert und bei stärkerem Erhitzen aromatisch riechende Produkte liefert und endlich einen sehr hohen Schmelzpunkt besitzt, wie ihn kein Körper der Methanreihe von gleicher prozentischer Zusammensetzung zeigt, beschlofs ich, zunächst zu ermitteln, wie viel vertretbare Atome Wasserstoff und wie viel Seitenketten in dem Panicol enthalten seien.

Dasselbe wurde daher erstens der Behandlung mit Brom, zweitens der Einwirkung starker Schwefelsäure, drittens der Einwirkung rauchender Salpetersäure und endlich viertens der Behandlung mit Oxydationsmitteln unterworfen.

1. Einwirkung von Brom.

Wenn man in Chloroform gelöstes Panicol vorsichtig mit Brom behandelt, welches am besten ebenfalls in Chloroform gelöst wird, so beobachtet man eine langsame Entfärbung des allmählich zugesetzten Broms. Zu gleicher Zeit treten dann auch Dämpfe von Bromwasserstoff auf.

Will die Farbe nicht mehr verschwinden und läfst man jetzt die Mischung einige Zeit unter Umrühren stehen, so tritt mit einem Male ein Dunkelwerden der Flüssigkeit ein, ein Zeichen, dafs Brom nicht weiter aufgenommen wird. Nach 24 Stunden erscheint die Mischung prächtig himbeerfarben, welche Farbe nach Übersättigung mit Natriumcarbonat verschwindet. In diesem Falle aber gelang es mir nie, die Masse nach Abdestillierung des Lösungsmittels zur Krystallisation zu bringen, während sie, sofort nach der Bromierung mit Sodalösung gewaschen, aus Äther, Alkohol, Chloroform leicht und in hübschen Nadeln und Prismen krystallisierte.

Ich vermutete nun in diesen Krystallen das Bromsubstitutionsprodukt des Panicols. Aus einem Versuche, zu welchem ich auf das Molekül des Panicols 2 Atome Brom angewandt und bereits nach Zusatz dieser Menge Brom die erwähnte Dunkelfärbung erhielt, glaubte ich schliefsen zu müssen, dafs das vermeintliche Bromid nur der Körper $C_{13}H_{19}O \, . \, Br$ sein könne und somit nur ein vertretbares Atom Wasserstoff am Benzolkern im Panicol vorhanden sei.

Die Krystalle wurden daher durch Umkrystallisation aus Äther und Alkohol gereinigt und der Analyse unterworfen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 199° C. Zunächst wurde eine Bestimmung des Bromgehaltes ausgeführt, welcher für die Formel $C_{13}H_{19}O \, . \, Br$ 29,5 Proz. betragen mufste. Der Körper wurde mit chlorfreiem Ätzkalk gemischt und geglüht und das so gebildete Bromcalcium nach Übersättigung des Glührückstandes mit Salpetersäure durch Silbernitrat gefällt. Ich erhielt indessen nach dieser Methode so minimale Niederschläge, dafs ich zunächst die Ursache dafür in dem Verfahren selbst suchte und noch eine andere Methode probierte. Ich verfuhr daher in noch zwei anderen Versuchen so, dafs ich das fragliche Bromid mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat in einem Glasrohr einschmolz und einige Stunden bis über 200° C. im Bombenofen erhitzte.

Aber auch hier ergab die Mischung nach der so eingetretenen Zerstörung der organischen Substanz und nach Zusatz von Wasser nur

einen höchst geringfügigen Niederschlag von Bromsilber, so dafs der so ermittelte Bromgehalt der Substanz nicht über 0,5 Proz. hinausging und jedenfalls nur einer Verunreinigung derselben zugeschrieben werden mufste.

Der fragliche Körper war somit kein Bromprodukt des Panicols, und war es überhaupt unmöglich, ein solches durch Behandlung des ersteren mittels Brom zu erhalten. Es war daraus zu schliefsen, dafs das Panicol, wenn es ein Benzolderivat ist, kein einziges in seinem Kern vertretbares, d. h. substituierbares Atom Wasserstoff besitzen konnte.

Da jedoch bei der Einwirkung des Broms auf Panicol neben der Entfärbung die Entwickelung von Bromwasserstoff beobachtet worden war, so mufste doch eine Veränderung der Masse erfolgt sein, welche sich schon durch die Bildung des bei ca. 199° C. schmelzenden Körpers dokumentierte. Dieser Körper war ja aufserdem auch durch seine Löslichkeit weit vom Panicol unterschieden, da er sich sehr leicht in Äther und Chloroform und ziemlich leicht auch in Alkohol löste, woraus er beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung in glänzenden Schüppchen gewonnen wurde.

Die Elementaranalyse dieses Körpers ergab folgende Werte:

	I.	II.	Im Mittel:	Berechnet für $C_{13}H_{20}O_2$
C =	74,11	73,80	73,95	75,00
H =	8,59	9,66	9,12	9,61
O =	17,30	16,54	16,92	15,39
	100,00	100,00	99,99	

Berücksichtigt man, dafs die Substanz trotz sorgfältigster Reinigung bisher immer noch Spuren von Brom enthielt und dafs dessen Anwesenheit die Veranlassung ist, dafs der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff etwas niedriger gefunden wird, so werden die hier bemerkbaren Differenzen nicht zu hoch anzuschlagen sein. Es mufs übrigens bemerkt werden, dafs die Verbrennung nur nach Einfügung eines Silberblechs in die Verbrennungsröhre vorgenommen wurde, um so die erwähnte Spur Brom zurückzuhalten und nicht in die Absorptionsapparate gelangen zu lassen.

Man wird also dem durch Brom aus Panicol $C_{13}H_{20}O$ gebildeten Körper unzweifelhaft die Formel $C_{13}H_{20}O_2$ zuerteilen müssen. Seine Entstehung mufs aber so lange unaufgeklärt bleiben, als es nicht gelungen

ist, die Art der Bindung des zum Panicol hinzugekommenen Sauerstoffs festzustellen. Wenn es gestattet ist, eine Vermutung auszusprechen, so glaube ich, dafs wohl im Anfang ein Bromderivat entstanden ist, allerdings nicht durch Substitution des Wasserstoffs vom fraglichen Benzolkern, und dafs dieses Produkt entweder durch den Bromwasserstoff wieder reduziert oder aber durch die Natriumcarbonatlösung, mit welcher die Lösung des Körpers geschüttelt wurde, in ein Hydroxylderivat umgewandelt worden ist. Der Körper bedarf noch weiterer Untersuchung.

2. Einwirkung starker Schwefelsäure.

Wenn man feingepulvertes Panicol in konzentrierte Schwefelsäure einträgt, so beobachtet man, dafs sich dasselbe unter schwacher Erwärmung löst. Zunächst bleibt die Mischung hellgelb, geht aber nach längerer Zeit in ein dunkles Braunrot über, wobei sich etwas schweflige Säure entwickelt. Übrigens zeigt sich stellenweise dort, wo die Schwefelsäurelösung mit der Luft in Berührung kommt, auch eine prächtig kirschrote Färbung.

Wird die so erfolgte Lösung in destilliertes Wasser gegossen, so fällt ein dichter Niederschlag von weifslich-grauen Flocken aus.

Behandelt man aber die durch konzentrierte Schwefelsäure in der Kälte erfolgte Lösung mit so viel rauchender Schwefelsäure, dafs die Mischung beim schwachen Erwärmen selbst noch etwas Schwefelsäure-Anhydrid enthält, so scheidet destilliertes Wasser nur geringe Mengen unlöslicher Substanz aus, während die saure Flüssigkeit beim Umschütteln lebhaft schäumt.

In ersterem Falle war also eine schwächere, im letzten eine stärkere Einwirkung der Schwefelsäure auf das Panicol erfolgt. Doch glaubte ich schon im ersteren Falle die Bildung einer löslichen Sulfosäure annehmen zu müssen, welche neben der Hauptmenge der abgeschiedenen Flocken in der Flüssigkeit enthalten sei.

Ich behandelte daher das Filtrat mit reinem kohlensauren Baryum, um neben unlöslichem schwefelsauren Baryum die Bildung des wasserlöslichen Baryumsalzes der vermeintlichen Sulfosäure herbeizuführen. Nachdem bis über die Sättigung hinaus Baryumcarbonat hinzugefügt worden war, wurde filtriert und das Filtrat eingedampft. Allein die Ausbeute an dem löslichen Produkt war so gering, dafs letzteres nicht weiter untersucht werden konnte.

Aus diesem Grunde wurde der andere Versuch unter Zufügung rauchender Schwefelsäure in gröfserem Mafsstabe wiederholt. Die so erhaltene stark schäumende dunkle Flüssigkeit, welche durch ihr Schäumen anzeigte, dafs sie einen Körper gelöst enthalten mufste, wurde ebenfalls mit einem Überschufs von Baryumcarbonat versetzt, was bei dem starken Aufschäumen lange Zeit in Anspruch nahm. Das Filtrat war von schwach gelblicher Farbe und gab beim Eindampfen eine dunkelbraune Masse, welche sich nicht mehr in Wasser löste; ebenso gab das Filtrat davon nur eine äufserst geringe Trübung mit Schwefelsäure, so dafs ein lösliches Baryumsalz in dem Rückstande nicht enthalten war.

Aus dem letzten Versuche folgt daher, dafs ein sulfosaures Baryumsalz, selbst nach Einwirkung rauchender Schwefelsäure, aus dem Panicol nicht zu erhalten gewesen war, das heifst mit anderen Worten, es ist im Kern des Panicols, falls in diesem ein Benzolring angenommen wird, kein vertretbares Atom Wasserstoff vorhanden. Man sieht, dafs sich dieses Resultat ganz mit dem bei der Einwirkung von Brom erhaltenen deckt, was auch nicht anders zu erwarten war. Die erwähnte braune amorphe Masse, welche sich teilweise in Alkohol löste, in Wasser aber unlöslich war, mufste allerdings wohl für ein Baryumsalz gehalten werden, aber für keins einer Sulfosäure. Das Schäumen des wässerigen Filtrats und andere Umstände deuteten darauf hin, dafs durch die Einwirkung der starken rauchenden Schwefelsäure eine Oxydation des Panicols stattgefunden hatte. Dieser Körper wurde aber, weil er auch nur in sehr geringer Menge auftrat, nicht weiter untersucht. Übrigens erhielt ich nach Versetzung des Abdampfrückstandes mit verdünnter Schwefelsäure den stechenden Geruch der schwefligen Säure, woraus hervorgeht, dafs auch ein guter Teil schwefligsaures Baryum dem erwähnten braunen Rückstande beigemischt war.

Es wurden jetzt die bei dem ersten Sulfurierungsversuch beim Eingiefsen der, mit konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen, Lösung des Panicols in Wasser gebildeten grauweifsen Flocken weiter untersucht. Es erschien eigentümlich, dafs dieselben nach dem Trocknen sich mit gröfster Leichtigkeit in Äther lösten, ebenso auch in starkem Alkohol, während das Panicol in beiden Körpern fast unlöslich ist. Wie die Versuche oben zeigen, war eine Sulfosäure nicht gebildet worden, aber die Verschiedenheit der Eigenschaften zwischen Panicol und diesen schmutzig gefärbten Flocken bewiesen, dafs eine Veränderung mit der Substanz vor sich gegangen sein mufste.

Die durch Ausfällen mit Wasser erhaltenen, ausgewaschenen und getrockneten Flocken wurden zunächst in Äther gelöst und in dieser Lösung mit Tierkohle, später mit Blutkohle längere Zeit gekocht, wodurch die ursprünglich dunkelbraune Farbe der Lösung erheblich heller wurde. Letztere wurde dann filtriert und das Filtrat durch Abdestillieren vom Äther befreit. Von dem Rückstand wurde ein kleiner Teil (I) zur Anstellung der Elementaranalyse zurückbehalten, während der übrige Teil in Alkohol gelöst und in zwei Fraktionen mit Wasser gefällt wurde. Es geschah dies in der Weise, dafs der sich beim Vermischen mit wenig destilliertem Wasser bildende gelblich-braune Niederschlag (Körper II) abfiltriert und das Filtrat noch einmal durch viel Wasser gefällt wurde. Da dieser letzte Teil sich nicht vollkommen abschied, so wurde vorgezogen, denselben durch Äther auszuschütteln und nach Verdunstung desselben zu gewinnen (Körper III).

Durch diese fraktionierte Trennung glaubte ich am besten etwaige Verunreinigungen abzuscheiden und zu ersehen, ob das durch konzentrierte Schwefelsäure erhaltene Produkt ein einheitlicher Körper war, da andere Mittel bei der indifferenten Natur desselben nicht anzuwenden waren. Der Vergleich der Analyse des Gesamtkörpers No. I mit denen der Teilkörper II und III mufste ein für diesen Zweck hinreichendes klares Bild geben. Dieses fragliche Produkt stellt eine im Wasserbade leicht schmelzende braune Masse dar, welche beim Erkalten äufserst sprödé ist und sich in Alkohol und Äther löst.

Die Analyse des Körpers I ergab:

	Versuch I:	Versuch II:
C =	86,01	87,3
H =	11,06	10,98
O =	2,93	1,72
	100,00	100,00

Die Analyse des Körpers II ergab:

	Versuch I:	Versuch II:	Versuch III:
C =	86,16	86,50	86,32
H =	10,86	10,98	10,90
O =	2,98	2,52	2,78
	100,00	100,00	100,00

Die Analyse des Körpers III ergab:

Versuch I:

$$
\begin{aligned}
C &= 86{,}40 \\
H &= 11{,}04 \\
O &= 2{,}56 \\
\hline
&\ 100{,}00
\end{aligned}
$$

Diese Analysen wurden von Herrn cand. pharm. Pohl ausgeführt, welchem ich für seine liebenswürdige Mitwirkung hiermit meinen Dank ausspreche.

Die erhaltenen Zahlen zeigen, daſs das Panicol $C_{13}H_{20}O$ mit einem Kohlenstoffgehalt von 81,25 Proz. und einem Wasserstoffgehalt von 10,41 Proz. durch die Wirkung der Schwefelsäure Sauerstoff und Wasserstoff, jedenfalls in Form einer Wasserabspaltung, verloren hat; doch läſst sich eine sichere Formel des neuen, amorphen Körpers nicht aufstellen; die Zusammensetzung desselben nähert sich sehr der eines Kohlenwasserstoffs.

3. Einwirkung rauchender Salpetersäure.

Wenn man nun Panicol in konzentrierte rauchende Salpetersäure einträgt, so wird es unter lebhafter Erwärmung und Entwickelung brauner Dämpfe gelöst. Gieſst man alsdann destilliertes Wasser hinzu, so erhält man eine dicht flockige Abscheidung einer amorphen Masse von gelblicher Farbe. Es gelang mir indes nicht, die Substanz krystallisiert und von konstantem Schmelzpunkt zu erhalten.

Wenn auch mit dem Panicol eine Veränderung vor sich gegangen ist, worauf schon die gelbe Farbe der amorphen Masse sowie der Umstand deutet, daſs sie in Alkalien mit dunkelbrauner Farbe löslich war, so ist sie doch nicht derart gewesen, daſs ein genau präcisiertes, krystallisierbares Nitroprodukt entstanden ist.

Welcher Natur indes der fragliche Körper ist, ob er ein Gemisch verschiedener Produkte darstellt, konnte bisher noch nicht ermittelt werden.

4. Behandlung mit Oxydationsmitteln.

Da die Behandlung des Panicols mit Brom, konzentrierter und rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure zu keinem positiven Resultat geführt hatte, so hoffte ich durch Oxydationsmittel zu einem ge-

nügend präcisierten Körper zu gelangen, welcher als Spaltungsprodukt die Natur der Ausgangssubstanz aufhellen konnte. Ich wandte daher zunächst eine wässerige Lösung von übermangansaurem Kali an, mit welcher ich das feinpulverisierte Panicol viele Stunden lang kochte. Da ich aber nach dieser Zeit keine Farbenänderung und selbst nicht einmal die Abscheidung brauner Flocken, das Zeichen einer eingetretenen Reduktion des Permanganats, wahrnahm, erkannte ich, daſs auf diesem Wege keine Oxydation erfolgen konnte; das Panicol ist also ein gegen übermangansaures Kalium völlig indifferenter Körper.

Ich versuchte daher als zweites Oxydationsmittel das sogenannte Chromsäuregemisch, indem ich feingepulvertes Panicol mit einer wässerigen Lösung von ca. 2 Teilen Kaliumbichromat und 3 Teilen konzentrierter Schwefelsäure erhitzte. Obwohl ich nun ebenfalls mehrere Stunden lang kochte, gelang es auch hier nicht, ein Oxydationsprodukt zu erhalten; das Panicol schwamm unverändert als feines Pulver auf der wallenden Flüssigkeit.

Ganz ähnlich ging es mir, als nunmehr verdünnte Salpetersäure benutzt wurde. Ich konnte das Panicol mit dieser 14 Tage unter Anwendung eines Rückfluſskühlers sieden lassen, aber die Menge des Panicols nahm kaum ab, wenn auch, wie die gelbliche Farbe der Salpetersäure und dann das Auftreten eines geringen Rückstandes beim Verdampfen zeigte, eine spurenweise Oxydation eingetreten war. Seiner Geringfügigkeit wegen wurde der erwähnte Rückstand nicht weiter untersucht.

Es waren somit die gewöhnlichsten Oxydationsmittel ohne jeden Einfluſs geblieben. Trotzdem hielt ich das Panicol nicht für unoxydierbar, nur glaubte ich, daſs die Unlöslichkeit desselben die Oxydation auf dem gewöhnlichen Wege zu sehr erschwerte, wenn nicht gar unmöglich macht. Ich suchte daher das Panicol zu einem weiteren Oxydationsversuch in Lösung zu bringen und wandte dazu Eisessig an, von welchem ich auf 5 g Substanz mehr als 200 ccm brauchte, um nach längerem Sieden eine ziemlich klare Lösung zu erhalten. In diese Lösung wurden nun einzelne Portionen Chromsäureanhydrid eingetragen, wodurch bei den zuerst zugesetzten Anteilen die vom Feuer fortgenommene Flüssigkeit wieder ins Sieden geriet und sehr rasch aus braungelb in grün überging. Diese Erscheinungen zeigten, daſs hier in der That eine Oxydation erfolgte. Ich setzte nun in vorsichtiger Weise noch so viel Chromtrioxyd zu, als noch beim Sieden eine Entfärbung zu

konstatieren war. Die dunkelgrüne Flüssigkeit, welche noch einen kleinen Überschufs von Chromsäure enthielt, wurde jetzt mit Äther ausgeschüttelt, nach dessen Verdunstung eine amorphe, grünlich gefärbte Masse zurückblieb. Doch fand ich bald, dafs durch das blofse Ausschütteln mit Äther nur eine geringe Ausbeute zu erzielen war, da vermutlich der grofse Überschufs freier Essigsäure noch viel von dem Oxydationsprodukt zurückhielt.

Um dies zu verhüten, dampfte ich die grüne Flüssigkeit, welche neben essigsaurem Chrom noch viel Essigsäure enthielt, mit einem Überschufs verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade ziemlich weit ein, wodurch die Hauptmenge der Essigsäure fortging. Es zeigte sich dann nach dem Erkalten auf der Flüssigkeit eine weifse bröckelige Haut, welche von dem nunmehr abgeschiedenen Oxydationsprodukt gebildet war. Dasselbe wurde abfiltriert, mit Wasser etwas ausgewaschen und dann mit Äther aufgenommen, nach dessen Verdunstung eine dem zuerst erhaltenen Ausschüttelungsprodukt ganz analoge Masse zurückblieb.

Beide Rückstände wurden mit Alkohol aufgenommen und in dieser Lösung vorsichtig mit pulverförmigem Natriumcarbonat versetzt, wodurch dasselbe unter Aufbrausen gelöst wurde und eine annähernde Sättigung erfolgte. Behufs völliger Neutralisierung dampfte ich bis zum Verjagen des Alkohols ein und gab dann noch etwas Soda hinzu. Doch mufste dies mit Vorsicht geschehen, wenn ich ein nur schwach gefärbtes Natriumsalz erhalten wollte, da ich in einem anderen Falle der Darstellung aus derselben Substanz bei einem Überschufs von Soda ein gelb bis braun gefärbtes Salz erhielt.

Wurde der Abdampfrückstand, welcher aus dem Natriumsalz der durch Oxydation des Panicols erhaltenen Säure, verunreinigt durch etwas Chromsäure, bestand, mit Alkohol aufgenommen, so blieb auf dem Filter ein geringer Rückstand von schmutzig grüner Farbe. Doch enthielt das Filtrat immer noch etwas Chrom, wie seine nicht reine gelbliche Farbe zeigte. Es wurde daher nochmals eingedampft und wiederum mit Wasser aufgenommen, wodurch nochmals eine kleine Abscheidung eines mifsfarbigen chromhaltigen Körpers erfolgte. Das Filtrat besafs dann schon eine ziemlich reine Farbe und erschien chromfrei.

Es wurde nun aus einem Teile desselben die freie Säure dargestellt, indem dasselbe mit einem Überschufs von Salzsäure ausgefällt wurde. Der entstandene Niederschlag war fast farblos, wurde auf ein Filter ge-

bracht und mit destilliertem Wasser sorgfältig ausgewaschen. Es erforderte dies aber ziemlich viel Zeit, da die Säure hartnäckig Chlor zurückhielt. Es wurde mit dem Auswaschen aufgehört, sobald das Waschwasser mit Höllensteinlösung nur noch eine Opaleszenz zeigte; ein längeres Auswaschen würde einen zu grofsen Verlust an der Säure herbeigeführt haben. Nach dem Trocknen desselben zwischen 100 und 110° erhielt ich eine schwach gelblich, mit einem Schimmer ins Grünliche gefärbte Masse, welche beim Zerreiben stäubte und dabei einen intensiv bitteren, aber nicht unangenehmen Geschmack verursachte. Beim Veraschen einer kleinen Probe zeigte sich zunächst ein aromatischer, an Weihrauch erinnernder Geruch und nach der Verbrennung nur ein minimaler Anflug von Chromoxyd.

Demgegenüber war die aus dem kochsalzhaltigen Filtrat durch Eindunsten und Aufnehmen mit Äther wiedergewonnene Säure völlig rein zu nennen. Es bietet also das Auswaschen der einmal gefällten Säure ein Mittel, sie rein, d. h. chromfrei, darzustellen.

Da in der Hauptmenge der Säure nur eine äufserst geringe, nicht mehr wägbare Spur Chrom gefunden wurde, nahm ich kein Bedenken, sie der Elementaranalyse zu unterwerfen.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	Im Mittel:	$C_{13}H_{18}O_5$:
C =	62,3	62,1	62,20	61,40
H =	7,63	7,61	7,62	7,08
O =			30,18	31,52

In I. lieferten 0,1710 g der zwischen 100 bis 110° C. getrockneten Säure 0,3910 CO_2 und 0,1170 H_2O.

In II. lieferten 0,1520 g Säure 0,3475 g CO_2 und 0,1042 H_2O.

Aufserdem gelangte noch eine Portion der Säure zur Verbrennung, welche beim Auswaschen des aus dem Natriumsalz durch HCl ausgefällten Niederschlages sich neben Chlornatrium im Waschwasser gelöst hatte. Sie wurde aus dem eingedunsteten Filtrate durch Äther ausgezogen und so als ein rein weifses Pulver ohne jede Spur von Chrom gewonnen. Diese Säure wurde bei ca. 140° C. getrocknet, wobei ich fand, dafs sie sich auf das mehr als Zehnfache ihres Volumens aufblähte, was ich einem Verlust an Wasser infolge der Bildung eines Anhydrides zuschrieb. Beim Erkalten zersprangen die einzelnen Bläschen unter

knisterndem Geräusch und bildete die Säure nach dem Zerreiben ein lockeres Pulver von intensiv bitterem Geschmack.

Die Elementaranalyse ergab:

	Berechnet für $C_{13}H_{18}O_5$:	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4$:
C = 63,04	61,4	61,86
H = 6,90	7,08	6,35
O = 30,06	31,52	31,79

Es lieferten nämlich 0,1296 g Säure 0,2996 g CO_2 und 0,0806 g H_2O.

Man erkennt aus den angegebenen Zahlen, dafs das Produkt des zweiten Versuches sich in der That von dem des ersten durch ein Plus von Kohlenstoff und ein Minus von Wasserstoff unterscheidet und demzufolge ein Anhydrid der Panicolsäure, wie ich die durch Chromtrioxyd aus Panicol erhaltene Säure weiterhin nennen will, zu sein scheint.

Die noch vorhandenen Differenzen fallen nicht ins Gewicht, wenn man die Höhe des Sauerstoffgehaltes (5 Atome) berücksichtigt und erwägt, dafs die Säure bisher noch nicht in gröfseren Mengen krystallisiert, sondern nur als ein weifses, amorphes Pulver gewonnen werden konnte.

Der Panicolsäure dürfte daher die Formel $C_{13}H_{18}O_5$ zukommen. Sie ist eine zweibasische Säure, wie aus ihrem Silbersalz hervorgeht, welches im Mittel 47,47 Proz. Ag enthielt (Versuch I ergab 47,71 Proz., Versuch II 47,23 Proz. Ag).

Für die Formel $C_{13}H_{16}O_5Ag_2$ berechnet sich der Silbergehalt auf 46,00 Proz.

Die Panicolsäure enthält demnach zwei Carbohydroxylgruppen COOH, das fünfte Atom Sauerstoff mufs daher noch in der Form der Oxymethylgruppe OCH_3 in der Verbindung vorhanden sein, deren Gegenwart meine früheren Versuche (Archiv d. Pharm. Heft 12, 1888) im Panicol festgestellt hatten.

Es ist also auch die Zusammensetzung des Silbersalzes eine Bestätigung der oben durch die Elementaranalyse gefundenen Formel $C_{13}H_{18}O_5$, welche nunmehr $C_{10}H_{13}\begin{cases} OCH_3 \\ COOH \\ COOH \end{cases}$ zu schreiben ist.

Die Panicolsäure bildet eine weifse zerreibliche Masse, welche in Äther wie auch in Alkohol ungemein leicht löslich ist und beim Ver-

dunsten dieser Mittel meist nur in amorphem Zustande zurückbleibt. Es gelang mir nur einige Male, sie auf dem Uhrglase in Form warziger Krystalle oder auch undeutlicher Täfelchen zu erhalten.

In Wasser ist sie nur in sehr geringem Grade löslich, es besitzt aber diese Lösung wie auch die pulverförmige Säure selbst einen bitteren Geschmack.

Fällt man die alkoholische Lösung der Säure durch Wasser, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, welche auch durch das Filter trübe hindurchläuft; kocht man aber die Flüssigkeit längere Zeit, etwa bis zum Verdampfen des Alkohols, so scheiden sich weifse Flocken ab, welche leicht abfiltriert werden können. Das Filtrat enthält dann immer noch einen Teil der Säure gelöst.

Wird dieses dann im Wasserbade eingedampft, so scheidet sich in dem Grade, als das Wasser fortgeht, die Säure als eine oben schwimmende, zusammenhängende, durchsichtige Haut ab, welche das Eindampfen sehr erschwert.

Trocknet man die beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung zurückgebliebene Säure, welche in diesem Zustande bereits zerreiblich und spröde erscheint, im Trockenschranke, so beginnt sie sich etwa zwischen 120 bis 130° aufzublähen, indem sie hierbei jedenfalls Wasser verliert und ein Anhydrid bildet. Letzteres schmilzt dann etwa gegen 190° C.

Die alkoholische Lösung der Panicolsäure reagiert deutlich sauer und vermag pulverförmiges Natriumcarbonat unter Aufbrausen zu zerlegen; führt man die Sättigung vorsichtig durch, so erhält man das Natriumsalz der Säure in ziemlich farblosem Zustande. Sättigt man aber letztere durch eine wässerige Lösung von kohlensaurem Natrium, so wird das Produkt immer mehr oder weniger gelb, bei grofsem Überschufs von Soda sogar braun. Die Panicolsäure ist also gegen Alkalien, selbst schwache, empfindlich; ein farbloses Natriumsalz derselben nimmt also bereits beim schwachen Erwärmen mit etwas Sodalösung eine gelbe Farbe an.

Das Natriumsalz der Panicolsäure ist in Alkohol und Wasser leicht löslich, es krystallisiert in dünnen Nadeln oder grofsen, flachen, zugespitzten Tafeln und schmeckt intensiv und anhaltend bitter. Seine wässerige Lösung schäumt beim Schütteln aufserordentlich stark und wird durch Säuren unter Abscheidung amorpher, flockiger Panicolsäure

zerlegt; übrigens schäumt auch die reine wässerige Lösung der Säure, wenn auch in schwächerem Grade als das Natriumsalz.

Aus demselben können leicht die Salze der Schwermetalle durch Fällung erhalten werden. So bilden das Silber- und Kupfersalz beim Vermischen beiderseitiger neutraler Lösungen dichte Niederschläge, das Kupfersalz erscheint blaugrün, das Silbersalz weifs, bräunt sich indessen beim Trocknen etwas.

Besonders interessant durch ihr Verhalten erscheinen die Verbindungen der Panicolsäure mit Kalk, Baryt sowie auch mit Zinkoxyd. Versetzt man nämlich die neutralen Lösungen der genannten Erdalkalimetalle oder eine Lösung von Zinksulfat mit einer nicht zu konzentrierten Lösung von panicolsaurem Natron, so entsteht zunächst kein Niederschlag. Erwärmt man aber dann die Mischung der Flüssigkeiten, so bildet sich mit zunehmender Temperatur ein immer dichter werdender flockiger Niederschlag, welcher beim langsamen Abkühlen wieder allmählich verschwindet. Diese Lösung der durch Fällung erhaltenen Körper erfolgt in der Kälte überraschend schnell, und zwar weit deutlicher, als es z. B. der citronsaure Kalk zeigt, von welchem diese Eigenschaft mit zuerst bekannt wurde.

Verhalten des Panicols beim Erhitzen.

Wenn man das Panicol im Kohlensäurestrom erhitzt, so schmilzt und sublimiert es, ohne Zersetzung zu erleiden. Leitet man aber den Dampf desselben durch ein glühendes Glasrohr, so findet eine Zerlegung statt. Es bildet sich ein Gas und eine dicke bräunliche, im Geruch an Steinkohlenteer erinnernde Flüssigkeit, hier und da mit Andeutung einer Krystallisation.

Das Gas wurde samt der Kohlensäure in ein mit Kalilauge gefülltes Rohr eingeleitet und dadurch von letzterer getrennt. Ich vermutete nun, dafs in dem Gase Wasserstoff enthalten sei. Zu dem Zweck wurde es in eine Hempel'sche Bürette eingefüllt und mehrmals durch ein im Wasserbade liegendes, mit Palladiumschwamm angefülltes Rohr hindurchgeleitet, wodurch bei Anwesenheit von Wasserstoff die Verbindung desselben mit Palladium Pd_2H entstehen mufste. Ich fand nun in der That, dafs von 42,6 ccm des fraglichen Gases 17,4 ccm absorbiert worden waren. Somit betrug der gebundene Anteil des Gasgemisches ca. 41 Proz., und dieser konnte nur Wasserstoff sein. Zum Beweise

wurde die im Rohr befindliche Verbindung wieder durch Glühen zerlegt und das ausgetriebene Gas angezündet; es brannte mit nicht leuchtender, schwach blauer Flamme.

Der nicht absorbierte Rest des Gasgemisches, welcher 25,2 ccm betrug, wurde ebenfalls angezündet; er zeigte eine leuchtende gelbe Flamme.

Nun konnte derselbe aus Methan sowie aus seinen höheren Homologen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen.

Um daher zu erfahren, ob z. B. Äthylen darin enthalten sei, wurden 100 ccm eines frisch aus Panicol dargestellten Gasgemisches mittels einer Hempel'schen Bürette durch rauchende Schwefelsäure geleitet. Es zeigte sich, daſs nach Beendigung des Versuches 10,2 ccm des Gases absorbiert worden waren. Mithin bestanden 10,2 Proz. des Gases aus einem ungesättigten Kohlenwasserstoff und dieser konnte kaum etwas anderes als Äthylen sein.

Die übrigen 89,8 ccm obiger Gasprobe enthielten daher neben Wasserstoff noch die höheren gesättigen Kohlenwasserstoffe, falls sie überhaupt durch die trockene Destillation und Glühen des Panicoldampfes gebildet wurden. Um ihre Anwesenheit festzustellen, wurde ein summarisches Verfahren eingeschlagen. Von der Thatsache ausgehend, daſs mit Ausnahme des Methans alle Homologen dieser Reihe mit leuchtender Flamme brennen, wurde das durch rauchende Schwefelsäure von den Kohlenwasserstoffen der Äthylenreihe befreite Gasgemisch, nach dem Austritt durch eine Platinspitze, angezündet. Es zeigte eine nur schwach blaue, nicht leuchtende Flamme und damit war erwiesen, daſs das aus Panicol erhaltene Gas neben dem Kohlenwasserstoff der Äthylenreihe nur noch aus Wasserstoff und Methan bestand.

Daſs der fragliche ungesättigte Kohlenwasserstoff nur Athylen war ergab sich daraus, daſs aus dem Gase durch Einleiten desselben in Brom, Entfernung des überschüssigen Broms mittels Natriumcarbonat und Eisen und darauffolgendem Abdestillieren eine schwere, ölige, in Wasser untersinkende Flüssigkeit von dem Geruch des Äthylenbromids erhalten wurde.

Auſser dem Gasgemenge wurde bei dem Hindurchleiten des Panicoldampfes durch ein glühendes Glasrohr auch ein teerartiges Zersetzungsprodukt gewonnen, welches eine mit Wasserdämpfen flüchtige ölartige Substanz enthält und auſserdem den Geruch nach Naphtalin besitzt.

Verwertung der Resultate vorstehender Untersuchungsreihe behufs Feststellung der Konstitution des Panicols.

Das Fehlschlagen aller Versuche einer Bromierung, Sulfurierung und Nitrierung hatte gezeigt, dafs das Panicol $C_{13}H_{20}O$ kein Benzolderivat mit irgend einem am Kern vertretbaren Atom Wasserstoff sein konnte.

Es war aber möglich, dafs es nur Seitenketten, z. B. 4 Methylgruppen und 1 Äthylgruppe, neben der Oxymethylgruppe enthielt, also die Formel: $C_6 \begin{cases} OCH_3 \\ C_2H_5 \\ (CH_3)_4 \end{cases}$ besafs. War dies der Fall, so mufste es gelingen, durch vollständige Oxydation aller Seitenketten zu einem Körper $C_6 \begin{cases} OCH_3 \\ (COOH)_5 \end{cases}$ zu gelangen.

Wie aber der Oxydationsversuch mittels Chromtrioxyd in Eisessig zeigte, konnte niemals eine andere als nur eine zweibasische Säure, also eine Säure mit 2 Carbohydroxylgruppen COOH erhalten werden. Was aber besonders bemerkenswert bleibt, ist der Umstand, dafs das Oxydationsprodukt einen nur unwesentlich geringeren Wasserstoffgehalt zeigt als das Ausgangsprodukt, das Panicol. Letzteres besitzt die Formel $C_{13}H_{20}O$, die durch Oxydation entstandene Säure $C_{13}H_{18}O_5$.

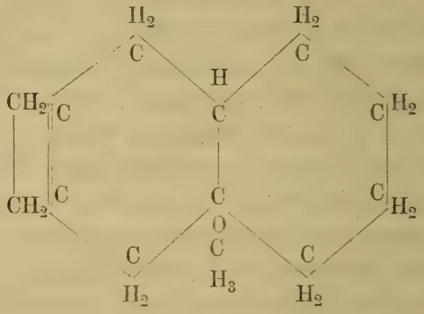
War die Gegenwart zweier COOH-Gruppen durch die Oxydation zweier Methylseitenketten bedingt, so mufste das entstandene Oxydationsprodukt um mindestens 4 Atome Wasserstoff vom Panicol abweichen. Es kann daher die Oxydation zweier Methylgruppen nicht die Ursache der Entstehung zweier Carbohydroxylgruppen gewesen sein. Ebenso ist es nicht denkbar, dafs von 5 in einem Benzolderivat vorhandenen oxydierbaren Seitenketten immer nur 2 derselben angegriffen und in COOH verwandelt werden. Die Erfahrung vielmehr zeigt, dafs es in solchem Falle gelingt, alle Seitenketten successive in die Carbohydroxylgruppen überzuführen.

Somit konnte die bisherige Annahme, dafs das Panicol ein Benzolderivat mit 5 Seitenketten und einer Oxymethylgruppe sei, nicht richtig sein.

Das ganze Verhalten des Panicols und seiner Derivate aber, seine Beständigkeit, läfst uns von der bisherigen Voraussetzung, dafs in ihm die Kohlenstoffatome in ringförmig geschlossener Kette enthalten seien, nicht abgehen. War das Panicol nach obigem kein Derivat des Benzols, so konnte es immerhin ein Abkömmling des Naphtalins sein. Die Körper dieser Klasse unterliegen aber ganz ähnlichen Gesetzmäfsigkeiten wie

die des Benzols; insbesondere gelingt es, aus ihnen ebenfalls charakteristische Brom- und Nitrosubstitutionsprodukte wie Sulfosäuren darzustellen. Da aber keins dieser Derivate erhalten werden konnte, so besafs auch der angenommene Naphtalinkern des Panicols keine vertretbaren Wasserstoffatome.

Es bleibt daher nichts anderes übrig, als das Panicol für ein hydrogenisiertes Naphtalin zu halten, welches ebenfalls einer direkten Substitution und Oxydation nicht mehr fähig ist, und ferner, die Bildung der oben erwähnten zwei Carbohydroxylgruppen durch das Vorhandensein eines Seitenkomplexes zu erklären. Dafs der Wasserstoffgehalt der Panicolsäure $C_{13}H_{18}O_5$ ein so verhältnismäfsig hoher ist, spricht dafür, den Seitenkomplex nicht in Form getrennter CH_3-Gruppen, sondern als eine Äthylengruppe anzunehmen. Ohne auf die Stellung der einzelnen Komponenten Rücksicht zu nehmen, könnte man die Konstitution des Panicols durch folgendes Schema[1]) ausdrücken:



Vorliegendes Schema erklärt am besten alle die bei der Analyse des Panicols erhaltenen Reaktionen, also die Unmöglichkeit, aus demselben ein Halogen-, Nitro- und Sulfoderivat zu erhalten, dagegen die Möglichkeit der Bildung einer Äthersäure $C_{13}H_{18}O_5$ oder $C_{10}H_{13}\begin{cases} OCH_3 \\ COOH \\ COOH. \end{cases}$

Es muss indes bemerkt werden, dafs von der durch das obenstehende Schema ausgedrückten Konstitutionsformel eine grofse Zahl von Isomeren möglich sind, welche sich nur durch die Stellung der Gruppen OCH_3 und C_2H_4 an dem Naphtalinkern unterscheiden. Es bleibt dahingestellt, welchen besonderen Fall der Isomerie das Panicol darbietet.

[1]) Möglicherweise ist es auch ein hydriertes Acenaphtenderivat mit Bindung der C_2H_4-Gruppe an beiden Benzolkernen, was noch zu beweisen wäre.

Ohne auf die Produkte der trockenen Erhitzung des Panicoldampfes zu viel geben zu wollen, will ich noch hinzufügen, dafs die dabei eingetretene Bildung von Wasserstoff, Methan und Äthylen die vorstehend angegebene Ansicht über die Natur des Panicols nur unterstützt. Ist diese die angegebene, so kann thatsächlich nichts anderes als die Entstehung genannter Gase sowie die von Naphtalin selbst oder seines Methyläthers erwartet werden.

Breslau, im Oktober 1888.

Neue Beiträge zur Geschichte der Pharmacie in Italien.

Besprochen von F. A. Flückiger.

Den von mir im Archiv Bd. 225, S. 675 und folg. erwähnten Forschungen reiht sich folgende reichhaltige Schrift in willkommener Weise ergänzend an:

A. Corradi. Le prime Farmacopee italiane ed in particolare dei Ricettari Fiorentini. Memoria, estratta dagli Annali universali di Medicina, Vol. 279, anno 1887. Milano, Fratelli Rechiedei, editori. 1887. 175 und LXXXI. S. (Die ersten italienischen Pharmakopöen, besonders der Ricettario von Florenz.)

Die Veröffentlichung und Einführung einer amtlichen Pharmakopöe für das Königreich Italien steht in naher Aussicht; in der vorliegenden Schrift bringt ihr bereits ein hervorragendes Mitglied des medizinischen Standes einen sinnigen Grufs entgegen, nämlich einen Rückblick auf ähnliche italienische Gesetzbücher früherer Zeiten. Der Verfasser hat schon bei anderer Gelegenheit seinen Beruf für derartige Untersuchungen gezeigt, wie aus dem Aufsatze: „Italienische Beiträge zur Geschichte der Pharmacie und Botanik“ im Archiv der Pharm. Bd. 225 (1887) p. 675 zu ersehen ist.

Den Ausgangspunkt der vorliegenden neuen Arbeit Corradi's bildet die unter dem Namen Ricettario Fiorentino bekannte älteste aller europäischen Pharmakopöen, welche im Januar 1498 in Florenz gedruckt wurde. Ihr Titel in dem toscanisch angehauchten Italienisch

jener Tage, wie es übrigens noch fortlebt, lautet: „Nuovo Receptario composto dal famosissimo chollegio degli eximii doctori della arte et medicina della inclitaciptà di Firenze". Das Buch ist recht selten; trotz der Bezeichnung „nuovo" auf dem Titel scheint eine frühere Ausgabe nicht erschienen zu sein, aber die Verfasser durften ihre Zusammenstellung zum guten Teile älterer, meist arabischer Rezepte schon für etwas neues, für einen Fortschritt, erklären und Prof. Corradi thut sehr wohl daran, einen vollständigen Überblick des Ricettario zu geben. Er beleuchtet denselben in ausführlicher Weise, besonders auch mit Bezug auf die Drogen, durch erläuternde Bemerkungen, welche eine ungewöhnliche Sachkenntnis verraten. Es sei hier gestattet, ein einziges Versehen zu berichtigen, welches bei Gelegenheit des Lycium (Litium im Ricettario) vorkommt. Das Lycium hat nichts mit Rhamnus zu schaffen, sondern war das Extrakt indischer Berberisarten, z. B. der B. aristata DC., B. Lycium Royle, B. asiatica Roxburgh. Die Geschichte dieses Extraktes haben Hanbury und ich in der Pharmacographia, London 1879, S. 35, auseinandergesetzt. Es diente namentlich auch den römischen Augenärzten, von welchen Stempel sogar in Deutschland und Frankreich erhalten sind; auf solchen findet man lateinisch oder griechisch das Wort Lycium, *Λύκιον*. Derartige Stempel sind z. B. abgebildet in Héron de Villefosse et Thédenat, Cachets d'oculistes romains, Paris et Tours 1882, oder in Sichel, Nouveau recueil de pierres sigillaires d'oculistes romains, Paris 1866; ferner in Grotefend, Stempel römischer Augenärzte, Hannover 1867, sowie bei Klein unter gleichem Titel, Bonn 1874.

Doch, um zum Ricettario fiorentino zurückzugelangen, ist der verschiedenen Ausgaben des Werkes zu gedenken, welche der ersten folgten. Noch weit seltener als diese letztere ist die Ausgabe vom Jahre 1550, so dafs der Verfasser erst nach langer Bemühung das einzige ihm bekannte Exemplar zur Ansicht aus Genua erhalten konnte. Der Inhalt dieses um ein halbes Jahrhundert späteren Ricettario ist, wie es scheint, wenig verschieden von demjenigen der Ausgabe des Jahres 1498, — so langsam war damals der Fortschritt! Drei Bücher bilden den Ricettario; im ersten Teile stehen Vorschriften über die Aufbewahrung der Vorräte, das Verzeichnis der Bücher, welche der Apotheker, lo speziale, zur Hand haben soll. Diese sind, wie sich von selbst versteht, hauptsächlich lateinische Übersetzungen oder Bearbeitungen arabischer Schriften. Dem Apotheker wurde hier ferner die Einsammlung

der inländischen Vegetabilien Monat für Monat vorgeschrieben,[1] er wurde auch auf Fälschungen aufmerksam gemacht. Der Schlufs des ersten Buches besteht aus dem Verzeichnisse der Drogen und der Elektuarien, welche gehalten werden mufsten. Das zweite Buch, Antidotarium, führt in 18 Kapiteln die verschiedenen Arzeneiformen vor, welche in der Apotheke zur Verfügung des Arztes und der Kranken standen, darunter (1567) auch eine besondere Klasse von „Senapismi", welche im Jahre 1670 nicht mehr Aufnahme fanden. Diese Präparate wurden aber zum Teil 24 Stunden lang in Wasser eingeweicht, konnten also kaum durch das Senföl wirken. — Im dritten Buche werden zur Belehrung des Apothekers eine grofse Zahl von Drogen und Präparaten besprochen, auch die Gewichte, sowohl diejenigen italienischer Städte als die der arabischen Medizin, angegeben.

Mehr Abweichung von dem Ricettario des Jahres 1498 zeigten allmählich dessen spätere Ausgaben von 1567, 1571, 1597, 1623, 1670, 1696, 1789; die letzte wurde von drei Ärzten und drei Apothekern verfafst. Einer der letzteren war der deutsche Hofapotheker des Grofsherzogs, Hubert Höfer,[2] welcher 1777 die Borsäure in den toscanischen Fumarolen entdeckt hatte. Schon der Ricettario von 1567 und 1597 war übrigens aus der gemeinsamen Arbeit zweier Ärzte und zweier Apotheker hervorgegangen, worin eine Rücksicht auf die Pharmacie erkannt werden mufs, welche ihr nicht immer zu Teil wird. Mit dem 1802 in Venedig erschienenen Neudrucke des Ricettario von 1798 schliefst die Reihe der Ausgaben des Apothekerbuches der Stadt Florenz. Corradi widmet jeder derselben eine sehr eingehende Besprechung, aus welcher mancherlei höchst merkwürdige Züge zur Geschichte der Pharmacie und Medizin hervorzuheben wären. Gegen Ende des XVII. Jahrhunderts hatte sich das Öl gegen Gifte, „olio contro veleni", ein solches Ansehen erworben, dafs die Apotheker in Florenz zur Bereitung des genannten Präparates jährlich über 400 Pfund Skorpione verbrauchten; es führte aber auch nach dem Erfinder, Grofsherzog Franz I., den Namen „Olio del Granduca".

Nach dem während dreier Jahrhunderte immer wieder aufgelegten Florentiner Ricettario kommt das Antidotarium Bononiense an die

---

[1]) Ein solcher Kalender findet sich schon, in der Mitte des XV. Jahrhunderts, bei Saladin; siehe meine Pharmakognosie, S. 1017.

[2]) Meine Pharm. Chemie I (1888), p. 181, 188; II, p. 630.

Reihe, welches zuerst 1574, dann 1606, 1615, 1641, 1674, 1750, 1770, 1783 in Bologna selbst, 1766, 1783 und 1800 in Venedig erschienen ist. Schon die erste, von dem berühmten Bologneser Gelehrten Aldrovandi wesentlich geförderte Ausgabe der Pharmakopöe der „Bologna dotta“ unterschied sich vorteilhaft von den noch tief im Aberglauben der Zeit befangenen Ausgaben des Ricettario fiorentino von 1550, 1567 und 1571, welche z. B. noch durch die Pharmacia stercoraria verunziert sind. Der Verfasser teilt am Schlusse die Verzeichnisse der Präparate mit, welche ungefähr gleichzeitig in den pharmaceutisch-medizinischen Gesetzbüchern der beiden Städte Aufnahme gefunden hatten, und knüpft lehrreiche Vergleichungen daran.

Bergamo erhielt 1580 durch die Fürsorge seiner Ärzte „multis vigiliis laborata“ eine besondere Pharmacopœa, in welcher, wenn auch wohl nicht zum ersten Male, Semen Sinapis, Tabacum, Rhizoma Filicis als Heilstoffe vorkommen. 1578 und 1597 erschien diese Pharmacopœa aufs neue; leider erwies sich die durch zwei Ärzte der Stadt Bergamo „multis annis, mensibusque et diebus usque nunc consumtis, studiisque, vigiliis ac laboribus peractis“ besorgte Ausgabe von 1578 sehr mangelhaft. Diejenige von 1597 wurde durch den Apotheker Tito Sanpellegrino sofort in die italienische Sprache übersetzt und dem venezianischen Capitano der Stadt, Giovanni de Lezze, gewidmet. Es spricht für den wackeren Tito, dafs er 1628, obwohl er seine Apotheke nach Brescia verlegt hatte, eine neue Ausgabe seinen Kollegen von Bergamo widmete.

1583 gelangte auch die Stadt Rom mit Erlaubnis Papst Gregor's XIII. zu dem Antidotarium Romanum; merkwürdig genug hatte, wie oben, Seite 1019, erwähnt, der gleiche Herrscher 1574 auch schon seiner Stadt Bologna das Privilegium des Antidotarium Bononiense verliehen; beide Bücher unterzieht der Verfasser eingehender Vergleichung, auch im Hinblick auf diejenigen von Bergamo und Florenz, was sehr zu Ungunsten des Antidotarium Romanum ausfällt. In letzterem hatte ein auch sonst vorkommendes Kapitel „Durationes compositorum“ Aufnahme gefunden, welches die Dauer der Haltbarkeit der Präparate bestimmte.[1])

---

[1]) Vergl. hierüber auch Bertolotti, Notizie e documenti sulla storia della Farmacia e dell' empirismo in Roma, Roma 1888, p. 19. Noch im Jahre 1677 wurde dort angegeben, die Rhabarber halte sich 4 Jahre lang, der Theriak 60 Jahre!

Trotzdem wurde das römische Antidotarium 1585 und 1590 und noch öfter im XVII. Jahrhundert neu aufgelegt. 1612 gab Ippolito Ceccarelli, Apotheker „all' insegna della Vecchia“ in Rom, eine italienische Übersetzung heraus, namentlich auch in der Absicht, angehenden Pharmaceuten „poco esperti nella lingua latina“ zu dienen! 1621 wurde das Kapitel De duratione compositorum von Pietro Castelli in Messina, ursprünglich Lehrer der Philosophie, Medizin, Botanik und — Pharmakognosie („lettore de' semplici e composti“) in Rom, sehr scharf angegriffen, doch mit wenig Erfolg, wie aus der genaueren Würdigung der späteren Ausgaben des Antidotarium Romanum hervorgeht, welche allerdings nicht eigentlich mehr unter dem unmittelbaren Schutze des Kollegiums der Ärzte von Rom herausgegeben wurden.

Aus anderer Quelle verlautet[1]) von Streitigkeiten zwischen Ärzten und Apothekern der ewigen Stadt, welche 1576 geschlichtet, aber nicht endgiltig gehoben wurden durch die „Forma concordiae inter Collegium medicorum et Collegium aromatariorum Urbis“, welche der Pharmakopöe von 1583 und auch späteren Ausgaben beigegeben war. Aus dieser Concordia erschien z. B. noch 1675 wieder das Verzeichnis „Rerum petendorum in visitationibus officinarum Aromatariorum Urbis“, welches sowohl Simplicia als Composita umfafste; schade, dafs es hier nicht mitgeteilt ist.

Ohne amtliche Ermächtigung, aber ad „civitatis commodum“, stellten 1559 die (bescheidentlich nicht genannten) Ärzte Mantuas für die Apotheker ihrer Stadt, „seplasiariis suis“, ein Antidotarium zusammen, indem sie „veritatem rei ex propriis anthoribus et ex fonte“ schöpften. Filippo Costa, Apotheker „all' insegna del Re“ in Mantua, gab 1586 „Discorsi“ über die zu innerlicher Darreichung bestimmten Arzeneien heraus, worin er auf das eben genannte Antidotarium „del nostro honorato Collegio“ Bezug nahm, doch war seine Arbeit im wesentlichen nichts anderes als ein Compendium des damals noch in so hohem Ansehen stehenden Mesue.[2])

Giuseppe Donzelli, Baron von Dogliola, Philosoph, Mediziner und Chemiker in Neapel, gab hauptsächlich Anstofs zum Antidotario Napoletano, welches 1642 und 1649 erschienen ist, aber als Werk der neapolitanischen Apotheker, des Collegio de' Spetiali, auftrat.

---

[1]) Bertolotti, l. c. p. 16.

[2]) Siehe meine Pharmakognosie, p. 1009.

Der genannte Baron war auch Verfasser des Teatro farmaceutico, eines bis in die erste Hälfte des vorigen Jahrhunderts sehr verbreiteten Buches.

In Mailand wurde 1668 ein dem neapolitanischen Antidotario ähnliches Werk unter dem Titel Prospectus pharmaceuticus amtlich eingeführt; Verfasser war der Graf Giannonorato Castiglioni da Monteruzzo, dessen Sohn und Enkel, wie der erstere, in der Eigenschaft königlicher und herzoglicher Leibärzte, auch das einträgliche Vorrecht der Ausarbeitung der staatlichen Pharmakopöe besafsen; sie wurde von denselben 1698 und 1729 erneuert. Diese edle Familie rühmte sich der Menschenfreundlichkeit, mit welcher sie auch sogar Anleitung zur Darstellung von kosmetischen Präparaten wie zum Einbalsamieren der Leichen gab und vor Betrügern warnte, und empfahl mit einer Keckheit, welche völlig unserer Tage würdig erscheint, erst eine, dann zwei Apotheken Mailands, später auch eine solche in Pavia, natürlich nur „a comune benefizio“. Die Spezialitäten dieser von so hoher Seite unterstützten Apotheker erinnnern den vorurteilsfreien Verfasser an ihren Kollegen und Nachfolger Carlo Erba, welcher ja auch unlängst, wesentlich als Frucht eines ähnlichen Geschäftsbetriebes, einige Millionen hinterlassen haben soll.

Giambattista Cortesi, aus seiner Heimat Bologna als medizinischer Lehrer nach Messina berufen, schrieb hier nach langjähriger Erfahrung im Jahre 1629 das Antidotarium Messanense; aber der beinahe achtzigjährige Greis verstand es so wenig wie andere Zeitgenossen, die eitle, abergläubige Verordnungslehre, die Polypharmacie des XVII. Jahrhunderts, auf bessere Wege zu bringen.

Wenn irgendwo auf italienischem Boden, so mufste frühzeitig in Venedig eine Pharmakopöe die dort bestehenden medizinalpolizeilichen Einrichtungen krönen, so wenigstens sollte man denken, war ja doch die Venezia dominante Jahrhunderte lang der Mittelpunkt des Drogenhandels gewesen und hatte ja sogar in ihrem eigenen Gebiete, in Bergamo, ein solches Gesetzbuch einführen lassen. Aber erst 1617 erschien in Venedig eine Pharmakopöe, welcher jedoch keine amtliche Bedeutung zukam, obgleich sie vom Collegio medico anerkannt wurde. Der Gesundheitsrat, il Magistrato della Sanità (Provveditori alla Sanità), gab im Jahre 1689 dem Collegio dè Medici auf, innerhalb eines halben Jahres einen Nuovo Ricettario vorzulegen. Unglaublich klingt es, dafs ein solches Werk, nämlich der „Codice farmaceutico per lo Stato

della Serenissima Repubblica di Venezia", erst 1790, und zwar von sieben Professoren der Universität Padua, ausgearbeitet wurde. Kaum erschienen, wurde aber dieser Codex als „libro pericoloso alla conservazione della vita" verboten und eingezogen; das Publikum scheint sich dagegen aufgelehnt zu haben und die alsbald mit der Untersuchung beauftragte medizinische Gesellschaft in Venedig fand in der That in dem Machwerke schwere Verstöfse allergefährlichster Art. Der Gesundheitsrat gab davon der Universität Kenntnis und den Auftrag zu einem neuen Werke, welches aber nicht mehr zu Stande kam, da ja die Serenissima Repubblica selbst, im Frühjahre 1797, ein unrühmliches Ende fand.

Dafs in Venedig so wenig Gewicht auf eine eigene Pharmakopöe gelegt wurde, erklärt sich nach Corradi's Vermutung durch die Thatsache, dafs die dortigen Verleger nicht selten dergleichen Werke anderer italienischer Städte und des Auslandes drucken liefsen. Die Pharmacie war kein Gegenstand besonderer Fürsorge der Stadt der Kaufherren und Diplomaten; als ich mich dort, ohne grofsen Erfolg, nach bezüglichen Dokumenten älterer Zeit umsah, wurde mir erklärt, solche freie Künste hätten sich in Venedig frei bewegt.

In einem schliefslichen Rückblicke auf die von ihm so eingehend untersuchten älteren Pharmakopöen entschuldigt Prof. Corradi die Mängel der damaligen Pharmacie, welche so lange unter dem Joche der arabischen Medizin stille stand. Bessere Erkenntnis konnte nur von der ebenfalls allzulange in mangelhaften Überlieferungen befangenen klinischen Medizin und der Pathologie ausgehen und den Fortschritt der Pharmacie anbahnen. Dieser wurde auch nicht weniger aufgehalten durch die Irrtümer der Alchemie, von welcher sich endlich — aber erst 1750 — das Antidotarium von Bologna durch Einführung chemischer Heilmittel frei zu machen begonnen hatte.

Die vorstehende Übersicht gibt bei weitem nicht den vollen Inhalt des Buches von Corradi wieder, mag aber genügen, um zu zeigen, wie viel ihm jeder zu danken hat, welcher sich genauer über die Geschichte der Pharmacie, besonders in Italien, zu belehren wünscht. — Wer sich in gleicher Weise in die Geschichte der deutschen Pharmacie vertiefen würde, hätte ein noch weit ausgiebigeres Material teils jetzt bereits zur Verfügung, teils in sicherer Aussicht.

Die Insel Socotra.

Im Nordosten Afrikas, eigentlich an der uralten Meeresstrasse nach Indien gelegen, ist Socotra oder Socótŏra dem Abendlande längst bekannt, aber doch in naturwissenschaftlicher Hinsicht in höchst auffallender Weise vernachlässigt, obschon bemerkenswerte Ergebnisse von einer Durchforschung der Insel, deren Flächeninhalt (über 3500 qkm) demjenigen des Grofsherzogtums Sachsen nahe kommt, sehr wohl zu erwarten waren. Dafs sich die Portugiesen, welche dort 1507 ihre Flagge aufhifsten, nicht um die Botanik oder Geologie Socotras kümmerten, mag angehen, aber dafs auch England, dessen mächtige Dampfer längst jene Gewässer beleben (sogar schon im XVII. Jahrhundert legten englische Schiffe dort an; vergl. meine Pharmakognosie S. 194), sich die gleiche Nachlässigkeit hatte zu Schulden kommen lassen, ist freilich weniger zu verstehen. Doch ist diese in neuester Zeit gut gemacht worden. Schon der in meiner Pharmakognosie S. 9, 34, 38, 99, 100 dankbar genannte Captain, jetzt Major, Hunter hat die Insel von Aden aus besucht und schliefslich im Auftrage seiner Regierung förmlich in Besitz genommen.

Der Versammlung der British Association for the Advancement of Science, bei der Tagung von 1878, war es vorbehalten, die gründliche „Investigation“ der Natur Socotras anzubahnen; Sir Joseph Hooker, Direktor des Gartens von Kew, Dr. G. Hartlaub, Professor Flower und Mr. Sclater wurden 1879 dem Capt. Hunter („Assistant Political Resident“) beigegeben und schliefslich bestimmte dieser Ausschufs den Professor der Botanik (damals in Glasgow, jetzt in Oxford) J. Bayley Balfour zu einem ersten wissenschaftlichen „Raid“ nach dem Eilande. Er erreichte am 16. Februar 1880 Gollonsir (oder Kallansiya) im Nordwesten, den besten Hafenplatz Socotras, und widmete seiner Aufgabe sieben Wochen, indem er in Tamrida (oder Hadibu), an der Nordküste, am 30. März durch den aus Aden gesandten Dampfer Dagmar zurückgeholt wurde. Bekanntlich folgte im Frühjahre 1881 Schweinfurth dem englischen Forscher und bereicherte die Wissenschaft ebenfalls in gewohnter, gediegenster Weise mit wertvollen, vielseitigen Ergebnissen, welche er mit seinen drei Begleitern während eines Aufenthaltes von sechs Wochen auf der entlegenen Insel sammeln konnte.

Balfour hatte sich beeilt, von seinen botanischen Beobachtungen sofort Schweinfurth Kenntnis zu geben, und dieser erwiderte das

Vertrauen des ersteren in nicht minder weitherziger Art, indem er die von ihm gesammelten socotranischen Pflanzen seinem Vorgänger überliefs.

Auf diese Weise war Balfour im Stande, nach mehreren vorläufigen Veröffentlichungen, seine und Schweinfurth's Sammlungen zu bearbeiten und nunmehr in einem gewaltigen Quartbande, Vol. XXXI der Transactions of the Royal Society of Edinburgh, unter dem besonderen Titel „Botany of Socotra“ (LXXV und 446 Seiten, nebst 100 lithographierten Tafeln) zusammenzufassen.

Ohne Rücksicht auf die zahlreichen, von allgemeineren Standpunkten aus wichtigen Teile des Inhaltes mögen hier nur die wenigen Pflanzen erwähnt werden, welche sich pharmaceutischer oder technischer Beachtung aufdrängen.

Seite 49 bis 52 und 441 sind dem Genus Boswellia gewidmet. Boswellia Ameero Balf. fil. (Tafel IX) ist ein mit B. Carterii (siehe meine Pharmakognosie S. 38, 43), auch wohl mit B. papyrifera verwandter Baum, dessen Harzsaft vielleicht mit dem Weihrauche übereinstimmt. Der Boswellia Carterii steht noch näher B. elongata Balf. fil., deren Exsudat aber schwächer riecht. Nur der „Weihrauch“ von B. socotrana Balf. fil. dient jedoch den Eingeborenen in ihren Moscheen, ohne dafs etwas davon zur Ausfuhr gelangt. Nach der Abbildung Tafel XI sieht B. elongata sehr eigentümlich aus, namentlich auch wegen des Mangels des Papierkorkes, welcher andere Boswellien so sehr auszeichnet wie etwa die Birken.

Balsamodendron (die Namen Balsamea oder Commiphora verwirft Balfour) Mukul Hook. wurde an einer einzigen Stelle getroffen; aber ein sehr gemeiner Harzbaum ist der Lögahan, Balsamodendron socotranum Balf. fil. (Tafel XII), dessen Harz (S. 443) mit Luban Mati (Flückiger, Pharmakognosie 1883, S. 43) übereinstimmen soll. Der Baum ist nahe verwandt mit B. Opobalsamum (O. gileadense) Kunth, welchen Balfour, in Übereinstimmung mit Engler, Oliver und Trimen (F., Pharmakogn. S. 33) für mit Berg's B. Ehrenbergianum identisch erklärt.

Aufs neue hat Balfour erwiesen, dafs Aloë succotrina Lamarck auf Socotra fehlt. Nur die seit 1879 durch Commodore Perry entdeckte Aloë Perryi Baker, abgebildet 1881 in Botanical Magazine, Tab. 6596, ist dort verbreitet und liefert die in sehr unbedeutender Menge (vergl. Jahresbericht der Pharm. 1881/1882, S. 74) zur Ausfuhr kommende wirkliche Socotra-Aloë. Aufser dieser so lange ver-

kannten Art traf Balfour nur noch zwei Exemplare einer anderen Species, nämlich der gänzlich verschiedenen Aloë squarrosa Baker. — Aloë Perryi ist auf Socotra, besonders im Berglande, reichlich vorhanden; die der Aloë vulgaris Lam. (A. vera L., A. barbadensis Miller) sehr nahe stehende A. succotrina hingegen gehört nach Bolus eigentlich dem Kaplande an (und scheint für die Gewinnung der Droge Aloë aufser Betracht zu fallen, — F.).

Bei dieser Gelegenheit erinnert der Verfasser (S. 444) auch an eine Bemerkung von J. L. G. Mowat (in der im Archiv der Pharmacie, Bd. 226, 1888, S. 524 besprochenen „Alphita"), wonach die Benennung Aloë succotrina sich nicht auf die Insel bezöge, sondern von *συκωτόν* — ursprünglich Gänseleber bedeutend (das italienische fegato, französisch foie; Mowat S. 67) — abzuleiten wäre. — Mir leuchtet dieses ebensowenig ein, wie die von anderen vorgeschlagene, freilich sehr einfache Deutung succus citrinus.

Balfour (S. 293 und Tafel XCVI) war es auch vorbehalten, den wunderlichen Baum Dracaena Cinnabari als denjenigen zu erkennen, welcher ursprünglich das Drachenblut der Alten Welt geliefert hat. Auch D. Draco, D. Ombet, D. schizantha, nicht die anderen Dracaenen, geben Harz. Mit der hier auf Tafel XCVI gegebenen hübschen Abbildung der D. Cinnabari mögen die drei Tafeln verglichen werden, welche mit Schweinfurth's grofsmütiger Erlaubnis Lojander in einer erschöpfenden, 1887 im Pharmaceutischen Institute der Universität Strafsburg ausgearbeiteten Abhandlung veröffentlicht hat; kaum wird sich dieser überaus fleifsigen Untersuchung[1]) etwas wesentliches beifügen lassen. Doch bezieht sich Balfour (S. 294) auf einen „Appendix", worin von ihm die Anatomie der Dracaena Cinnabari behandelt sei, aber in dem mir vorliegenden Bande vermisse ich den fraglichen Anhang.

Punica protopunica Balf. fil., S. 96, ist eine für die Morphologen sehr wertvolle Entdeckung. Der ungefähr 10 Fufs Höhe erreichende Strauch hat derbe, elliptische, oft beinahe kreisförmige Blätter (Tafel XXV), seine am Grunde kantige Blüte ist kleiner als die des

---

[1]) Beiträge zur Kenntnis des Drachenblutes, Inauguraldissertation, der mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät der Kaiser Wilhelms-Universität Strafsburg zur Erlangung der Doktorwürde vorgelegt von Hugo Lojander, 1887. 4⁰. 73 Seiten und 9 Tafeln. — Vergl. die Anzeigen im Archiv d. Pharm. Bd. 225 (1887) p. 886, und im Bot. Centralblatte VIII, p. 271.

gewöhnlichen Granatbaumes, und ferner von dieser dadurch unterschieden, dafs sie nur eine einzige Reihe von fünf bis sieben Karpellen (statt zwei oder gar drei) aufweist. Aus der Abbildung zu schliefsen, bilden auch die Staubfäden der Punica protopunica nur einen einzigen Kreis. So mag denn wohl aus dieser einfacheren, vereinsamten Form die weiter verbreitete Punica Granatum hervorgegangen sein. — Balfour schliefst sich der von Bentham und Hooker vorgenommenen Verweisung der Punica in die Familie der Lythraceen an; wir mögen auch in dem Mangel ätherischen Öles einen Grund mehr erblicken, den Granatbaum von der Familie der Myrtaceen abzutrennen, obwohl freilich auch die Lecythideae den gleichen Mangel teilen.

Zu keinen besonderen Erörterungen geben die auf Socotra, wie ja auch in den benachbarten Ländern, vertretenen Acacien Anlafs; bei dem gegenwärtigen Mangel an Gummi mag es kaufmännischer Unternehmungslust überlassen bleiben, mit Rücksicht auf diesen Stoff die Insel ins Auge zu fassen.

22. Oktober 1888. F. A. Flückiger.

Druckfehlerberichtigung. Seite 989 Zeile 9 von oben lies: „Natriumsulfid“ statt Natriumsulfat.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Über ein Nebenalkaloid des Cocaïns, **das Isatropylcocaïn,** berichtet C. Liebermann. Dasselbe wurde bei der Darstellung des Cocaïns aus Blättern als Nebenprodukt erhalten und stellte den Teil der amorphen Nebenalkaloide dar, welcher gegen Permanganat beständig ist. Die aus dem Rohprodukt durch umständliche Reinigung erhaltene Base ist amorph, in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform schon in der Kälte leicht löslich, dagegen schwer löslich in Petroleumäther, wodurch sie sich wesentlich vom Cocaïn unterscheidet, welches darin sehr löslich ist. Die Salze der neuen Base sind ebenfalls amorph; sie zeigt keinen deutlichen Schmelzpunkt, beginnt im Haarröhrchen bei ca. 65° zu sintern und erstarrt beim Erkalten glasig.

Die von O. Liebreich ausgeführte physiologische Untersuchung ergab, dafs die neue Base ein starkes Herzgift ist und vielleicht die bei Verabreichung nicht ganz reinen Cocaïns beobachteten giftigen Nebenerscheinungen veranlafst.

Die Base läfst sich leicht spalten; die Zersetzung war eine vollständige schon bei etwa einstündigem Kochen am aufsteigenden Kühler mit verdünnter Salzsäure oder 10proz. Schwefelsäure. Ja die Base ist schon gegen kalte Mineralsäure so empfindlich, dafs man ihre Lösung in

überschüssiger starker Salzsäure nur bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen braucht, um nach etwa 14 Tagen die Zerlegung beendet zu sehen. Als Umsetzungsprodukte entstehen gleiche Moleküle Methylalkohol, Isatropasäuren und Ecgonin. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$C_{19}H_{23}NO_4 + 2\,H_2O = CH_4O + C_9H_8O_2 + C_9H_{15}NO_3.$$

Entsprechend der Zusammensetzung $C_{19}H_{23}NO_4$, welche durch die Analyse festgestellt wurde, und der Umsetzung ist die neue Base demnach zu betrachten als ein Cocaïn, in welchem das Radikal der Benzoësäure durch das einer isomeren Isatropasäure ersetzt ist, Verfasser nennt sie deshalb Isatropylcocaïn. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 2342.)*

Über Dioxychinon und Tetroxybenzol berichten R. Nietzki und Frd. Schmidt. Zu dem bisher nicht dargestellten Dioxychinon gelangten die Verfasser, indem sie aus Dinitroresorcin dargestelltes Diamidoresorcin durch Oxydation in die Imidverbindung überführten und diese dann mit Alkalilauge behandelten, wodurch aller Stickstoff in Form von Ammoniak entfernt und Dioxychinon gebildet wird. 1 Teil der Imidverbindung wurde in 10 Teilen 10proz. Kalilauge gelöst und die Lösung einige Zeit auf 70° erwärmt. Nach vollendeter Reaktion hat die Flüssigkeit eine rein gelbe Farbe, man versetzt dann mit überschüssiger Kalilauge und läfst erkalten, wobei die Flüssigkeit ziegelrote, sternförmig gruppierte Nädelchen des Dioxychinonkaliums ausscheidet, aus dessen Lösung durch Säuren leicht das Dioxychinon abgeschieden werden kann.

Das Dioxychinon $C_6H_2(OH)_2O_2$ krystallisiert aus Essigäther in prachtvollen gelben Nadeln, ist nicht schmelzbar, dagegen ziemlich leicht sublimierbar. Das Natriumsalz entspricht der Formel $C_6H_2Na_2O_4$; mit Chlorbaryum setzt es sich um unter Bildung des schwer löslichen Baryumsalzes $C_6H_2BaO_4 + H_2O$, welches sich zunächst als flockiger, gelbbrauner Niederschlag abscheidet, aber bei längerem Stehen, schneller beim Erhitzen der Flüssigkeit, in prachtvoll blauschillernde, fast schwarze Nadeln sich verwandelt.

Tetroxybenzol $C_6H_2(OH)_4$. Erwärmt man das Dioxychinon mit saurer Zinnchlorürlösung, so wird es in Tetroxybenzol übergeführt, welches aus der zinnhaltigen, stark mit Salzsäure versetzten Lösung in Form von zarten Blättchen auskrystallisiert. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, weniger in konzentrierter Salzsäure und Eisessig, aus welchem letzteren es in silberglänzenden Blättchen umkrystallisiert wurde.

Die wässerige Lösung des Tetroxybenzols färbt sich an der Luft schnell braun, alkalische Lösungen gehen rasch in die des entsprechenden Dioxychinonsalzes über. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat liefert es das in farblosen Täfelchen krystallisierende Acetylderivat $C_6H_2(OC_2H_3O)_4$. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, pag. 2374.)*

Über neue Sulfochloride des Quecksilbers. Es sind verschiedene Quecksilberoxychloride bekannt, dagegen bis jetzt nur ein dem Dioxychlorid $2HgO.HgCl_2$ entsprechendes Sulfochlorid $2HgS.HgCl_2$, welches zuerst von H. Rose dargestellt und später von R. Schneider durch Zusammenschmelzen von Quecksilbersulfid mit einem Überschusse von Quecksilberchlorid im zugeschmolzenen Glasrohre bei 350° als schmutzig weifses, deutlich krystallinisches Pulver gewonnen wurde. Auf Veranlassung von Th. Poleck beschäftigte sich C. Goercki mit dem Studium der analogen Sulfochloride.

Die Verbindung $2HgS \cdot HgCl_2$ wurde von Rose erhalten, indem er frisch gefälltes und noch feuchtes Quecksilbersulfid mit einem Überschufs von Quecksilberchlorid kochte. Der gut ausgewaschene weifse Niederschlag besitzt obige Zusammensetzung, wie auch die Untersuchung der

Verfasser zeigte. Beim Suchen nach neuen Darstellungsmethoden fanden dieselben, daſs, wenn gleiche Moleküle $HgCl_2$ und HgS aufeinander wirken, die Hälfte des ersteren unverbunden in der Lösung bleibt, daſs also die Verbindung $2HgS.HgCl_2$ für das Quecksilbersulfid die untere Grenze darstellt, während bei dem Verhältnisse von 3HgS, 4HgS, 5HgS und darüber auf $1HgCl_2$ letzteres vollständig aus der Lösung verschwindet. Es wurden nun in verschiedenen Versuchen 2, 3, 4 und 5 Moleküle $HgCl_2$ durch Schwefelwasserstoff vollständig als HgS ausgefällt, gut ausgewaschen und je mit einem Molekul $HgCl_2$ im Kolben mit Rückfluſskühler längere Zeit erhitzt. Die auf diese Weise erhaltenen Niederschläge waren im ersten Falle hellgelb, im zweiten schwarzbraun, im dritten und vierten schwarz. Im Filtrat lieſs sich in keinem Falle Chlor oder Quecksilber nachweisen. Die Analyse führte zu der Zusamensetzung: $2HgS.HgCl_2$; $3HgS.HgCl_2$; $4HgS.HgCl_2$ und $5HgS.HgCl_2$.

Durch Behandeln dieser Sulfochloride mit konzentrierter Kochsalzlösung bei gewöhnlicher Temperatur und in der Siedehitze wurde nicht die geringste Einwirkung beobachtet.

Beim Erhitzen mit Jodkaliumlösung im zugeschmolzenen Rohre auf 130° wurden sämtliche Sulfochloride feurig rot durch die Bildung von rotem Quecksilbersulfid. Durch Kontrollversuche wurde festgestellt, daſs frischgefälltes HgS unter denselben Umständen weder durch Wasser allein noch durch Jodkaliumlösung in die rote Modifikation übergeführt wird. Die Reaktion beweist also, daſs die Sulfochloride in der That einheitliche Körper und keine mechanischen Gemische von HgS mit der Verbindung $2HgS.HgCl_2$ sind. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 2412.)*

Anthracenhydrüre. L. Lucas fand, daſs man bei der Reduktion des Anthracens mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure weitergehende Hydrüre erhalten kann, als seiner Zeit von Gräbe und Liebermann gewonnen wurden, durch Vermehrung des Phosphors und Erhöhung der Temperatur. Durch Erhitzen von $1^1/_2$ Teilen Anthracen mit der gleichen Menge roten Phosphors und 8 Teilen Jodwasserstoffsäüre von 1,70 spez. Gewicht im geschlossenen Rohre auf 250° während 12 Stunden gelangte Lucas zu einem Perhydroanthracen der Zusammensetzung $C_{14}H_{24}$ in farblosen, bei 80° schmelzenden und bei ca. 270° siedenden Blättchen. Bei der Oxydation mit Chromsäure lieferte der Körper kein Anthrachinon, sondern verbrannte nach Überschreitung eines noch nicht untersuchten Zwischenproduktes vollständig.

Erhitzt man die Röhren nur 5 bis 6 Stunden auf 250°, so erhält man ein Produkt, das sich in eine geringere Menge eines festen und eine gröſsere eines flüssigen Kohlenwasserstoffes trennen läſst. Der flüssige Teil zeigte keinen festen Siedepunkt, der bei 280 bis 285° übergehende Anteil erstarrte beim Abkühlen teilweise zu schönen durchsichtigen Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 52 bis 53° schmolzen und die Zusammensetzung $C_{14}H_{20}$ zeigten. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 2510.)*

Jodderivate des Chinons waren bis jetzt noch nicht erhalten worden. Karl Metzeler gelangte zu einem Dijodchinon $C_6H_2J_2O_2$, indem er einen Teil Diacetylhydrochinon mit einer durch verdünnnte Schwefelsäure angesäuerten Lösung von 4 Teilen jodsauren Kaliums bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade digerierte, wobei es sich als schmutziggrüner, bei längerem Digerieren in goldgelbe Blättchen übergehender Niederschlag abscheidet. Es entsteht hierbei nicht Tetrajodchinon, sondern Dijodchinon vom Schmelzpunkte 157 bis 159°. Vermerklich werden zunächst zwei Wasserstoffatome des Diacetylhydrochinons durch Jod substituiert und dann erst die Acetylgruppen abgespalten.

Um das Dijodchinon $C_6H_2J_2O_2$ in das Dijodhydrochinon $C_6H_4J_2O_2$ zu verwandeln, suspendiert man es in Wasser und leitet bis zur Sättigung schweflige Säure durch. Das Dijodhydrochinon setzt sich in Gestalt verfilzter Nädelchen ab, welche durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle rein erhalten werden und dann feine, seidenglänzende Nadeln darstellen, die bei 142,5° schmelzen. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 2554.)*

Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin durch Basen. W. Will und C. Bredig studierten die Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin durch Basen als Beitrag zur Massenwirkung. Als sie den Einflufs einer gleichen Menge Alkali auf verschiedene Mengen von Hyoscyamin beobachteten, ergab sich: Unter dem Einflusse derselben Natriumhydroxydmenge in der Volumeneinheit erreichen **verschiedene** Mengen von Hyoscyamin in **gleichen** Zeiten **dasselbe** Reaktionsstadium. Die Reaktiongeschwindigkeit ist also bei **gleicher** Natronmenge für **verschiedene** Hyoscyaminmengen **dieselbe.**

Die weitere Untersuchung der Verfasser führte im wesentlichen zu folgenden Resultaten:

1. Die Umwandlung des Hyoscyamins in Atropin unter dem Einflusse von Basen ist eine katalytische Wirkung, wie die Inversion des Rohrzuckers.
2. Neben jener katalytischen Umwandlung findet sehr langsam, bei stärkerer Konzentration der Basen rascher, eine Nebenreaktion statt, welche in der Spaltung des Atropins in der Kälte (in Tropasäure und Tropin) besteht.
3. Das Atropin ist eine optisch-aktive, schwach linksdrehende Substanz. Um möglichst hyoscyaminfreies Atropin zu erhalten, behandelt man am besten mit sehr verdünnter Alkalilösung in der Kälte bis zur Konstanz seines optischen Drehungsvermögens.
4. Für die Fabrikation von Hyoscyamin und Atropin dürfte es von Interesse sein, dafs auch das Natriumcarbonat die Überführung von Hyoscyamin in Atropin bewirkt und dafs Ammoniak jene Veränderung von allen hierauf untersuchten Basen am langsamsten vollzieht.

(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 2777.)

Cyanursaure Salze. Ad. Claus und O. Putensen stellten eine grofse Reihe von cyanursauren Salzen dar, von denen einige, welche in der Weise erhalten wurden, dafs beide Ingredienzien in berechneter Menge in alkoholischer Lösung zusammengebracht wurden, nachstehend erwähnt werden mögen.

Cyanursaures Chinin $C_3N_3O_3H_3 . C_{20}H_{24}N_2O_2 + 9H_2O$ bildet feine weifse Nadeln; ziemlich schwer löslich in viel heifsem Wasser, leichter in Alkohol.

Cyanursaures Chinin $(C_3N_3O_3H_3)_2 . C_{20}H_{24}N_2O_2 + 7H_2O$ bildet ein weifses Krystallpulver, schmilzt unter Zersetzung bei 237°.

Die beiden entsprechenden Cinchoninsalze krystallisieren mit bezw. 4 und 10 Mol. Wasser.

Cyanursaures Strychnin $C_3N_3O_3H_3 . (C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 + H_2O$ bildet kleine säulenförmige Krystalle, etwas löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol.

Cyanursaures Strychnin $C_3N_3O_3H_3 . C_{21}H_{22}N_2O_2 + H_2O$ bildet weifse Nadeln, etwas löslich in kochendem Wasser, beim Erkalten sofort wieder auskrystallisierend.

Cyanursaures Coffeïn $C_3N_3O_3H_3 \cdot C_8H_{10}N_4O_2 + 4H_2O$, kleine farblose Krystallsäulchen, leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Cyanursaures Coffeïn $(C_3N_3O_3H_3)_2 \cdot C_8H_{10}N_4O_2 + 8H_2O$ bildet feine weifse Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. *(Journ. f. prakt. Chemie 38, p. 208.)*

Die Soolquelle im Admiralsgartenbad zu Berlin. Die interessante Thatsache, dafs mitten in der Weltstadt Berlin eine Soolquelle erbohrt ist, dürfte allgemein bekannt sein. Es sei deshalb hier unter Absehung von den speziellen Resultaten der Analyse, welche von R. Fresenius ausgeführt wurde, das Wichtigste kurz wiedergegeben. Die Quelle liefert gegenwärtig in der Stunde 768 l Wasser, die Temperatur desselben betrug am 24. Januar bei einer Lufttemperatur von 5° 15,2°. Die Bestimmung des spez. Gewichts ergab bei 17,5° 1,0210. Die bakteriologische Untersuchung führte zu dem Ergebnis, dafs entwickelungsfähige Keime von Mikroorganismen in dem Wasser nicht vorhanden sind.

Nach der chemischen Analyse ist die Soolquelle des Admiralsgartenbades eine solche von mittlerem Gehalt an Chlornatrium, wie an Chlorcalcium und Chlormagnesium, auch von einem erwähnenswerten Gehalt an Bromnatrium und Jodnatrium, welche nur mäfsige Mengen von Calciumsulfat und Magnesiumbicarbonat, eine geringe Menge Ferrobicarbonat und wenig freie Kohlensäure enthät.

Aus ihrem Vergleich mit anderen Soolquellen, welche zu Badezwecken verwendet werden, ergibt sich, dafs dieselbe zu den Heilzwecken, zu welchen Soolquellen verwendet zu werden pflegen, sich sehr wohl eignet. *(Journ. f. prakt. Chemie 38, p. 236.)* *C. J.*

Therapeutische Notizen.

Über den Ersatz des Buchenholzteerkreosots in der Behandlung der Phthise durch Guajacol. Von Dr. H. Sahli in Bern. Die Thatsache, dafs unter dem Namen „Kreosot" Präparate in den Handel kommen, die sich durch ihren starken Gehalt an Karbolsäure wesentlich von dem echten Buchenholzteerkreosot unterscheiden, dafs ferner unter den Ärzten noch eine gewisse Unklarheit über die Beschaffenheit des bei Behandlung der Phthise zu verwendenden Kreosots herrscht, denn z. B. im Handbuch der Arzeneimittellehre von Rofsbach und Nothnagel heifst es: „Das Kreosot wirkt in jeder Beziehung ähnlich dem reinen Phenol. Es ist rätlich da, wo früher Kreosot angewendet wurde, jetzt lieber das Phenol zu gebrauchen" — während doch ein gutes Kreosot gar kein Phenol enthalten soll —, haben den Verfasser veranlafst, statt des Buchenholzteerkreosots den Hauptbestandteil desselben, das Guajacol, bei Behandlung der Tuberkulose zu verwenden. Er überzeugte sich auch bald, dafs die therapeutischen Eigenschaften des Kreosots auch dem Guajacol zukommen und dafs dasselbe ungefähr in derselben Dose ertragen wird und daher mit Vorteil therapeutisch als ein rein definierbar chemischer Körper an Stelle des inkonstanten „Kreosot" genannten Gemenges gesetzt werden kann.

Das Guajacol ist der Methyläther des Brenzkatechins. Seine Forme ist $C_7H_8O_2 = OHC_6H_4 . OCH_3$.

Dr. Sahli verschreibt das Guajacol in Mixturen und zwar:

Rp.:	Guajacoli purissimi	1,0—2,0
	Aquae destillatae .	180,0
	Spiriti vini	20,0.

M. D. in vitro nigro S. zwei- bis dreimal täglich 1 Kaffee- bis 1 Efslöffel in 1 Glas Wasser nach der Mahlzeit zu nehmen.

Ein dunkles Glas wird deshalb verwendet, weil die Guajacollösungen sich ähnlich wie Kreosotlösungen im Lichte allmählich unter Bildung unlöslicher, harzartiger Substanzen zersetzten, welche letzteren die Mixtur trüben.

Das Guajacol des Handels wird am besten durch Darstellung von Guajacolkali und Waschung und Spaltung desselben gereinigt. Der Geschmack und Geruch des reinen Guajacols ist angenehmer als der des Kreosots. *(Aus Korresp.-Bl. Schweiz. Ärzte durch Med.-chirurg. Rundschau 1, 1888.)*

Die klinische Bedeutung des Sparteïnum sulfuricum. Von Dr. J. Prior. Da der Gebrauch der Digitalis mancherlei Nachteile im Gefolge hat, so wurden Versuche mit anderen Mitteln angestellt, bei welchen jene Nachteile vermieden wurden. So fand Riegel im Coffeïn, Drasche u. a. in Strophantus Hispidus, anscheinend mit gutem Erfolg, einen solchen Ersatz. Germain Sée empfahl das Sparteïn wegen seiner sofortigen und 3 bis 4 Tage anhaltenden Wirkung bezüglich der Auffrischung der Herztätigkeit. Verfasser stellte Beobachtungen an Gesunden und Kranken mit Sparteïnum sulfuricum an und fand, daſs es da anzuwenden sei, wo die Digitalis ihre Wirkung versagt oder wo rasch die Herzaktion zu heben ist, besonders bei Anfällen von Herzbeklemmungen, ferner wo die Harnsekretion zu vermehren ist. Er verordnet Dosen von einem bis zwei Decigramm mehrmals des Tages. *(Aus Berl. Klin. Wochenschr. durch Med.-chirurg. Rundschau 1, 1888.)*

Als Prophylacticum gegen Diphtherie empfiehlt Dr. O. Johannsen, ebenso wie Dr. Raudnitz, die allabendliche Reinigung der Nasen- und Mundhöhle mit einer hellroten, also verdünnten, Lösung von Kalium hypermanganicum. *(Aus Petersb. Med. Wochenbl. durch Med.-chirurg. Rundschau 1, 1888.)*

Gegen akuten Schnupfen wendet M. A. Fritsche 0,2 bis 0,3 g Acidum salicylicum in zwei- bis dreistündigen Gaben und folgendes Riechmittel an:

Rp.: Acid. acet. glacial.
Acid. carbolici . . . . . . āā 2,0
Mixt. oleos. bals. 8,0
Tinct. Moschi 1,0,

wovon 50 Tropfen auf Watte gegossen und 10 Minuten lang, anfangs jede halbe Stunde, später in gröſseren Intervallen, eingeatmet werden. Besserung tritt meist schon nach 12 Stunden ein, doch muſs es noch einige Male 3 bis 4 Tage lang gebraucht werden, um einen Rückfall zu verhüten. *(Aus Berl. Klin. Wochenschr. durch Med.-chirurg. Rundschau 1, 1888.)*

Modifikation der Bandwurmkur von K. Bettelheim. Die von Bettelheim früher angegebene Methode des Eingieſsens von Granatwurzelabkochung durch ein Schlundrohr verhütet wohl den schlechten Geschmack, aber nicht das Erbrechen in allen Fällen. Für solche Fälle empfiehlt er neuerdings keratinisierte Pillen, die bekanntlich erst im Dünndarm zur Lösung kommen sollen. B. gibt Erwachsenen an dem dem Kurtage vorhergehenden Fasttage 15 bis 20, am Kurtage selbst innerhalb 2 bis 3 Stunden den Rest der folgenden Pillen:

Rp.: Extr. Filicis mar. aeth.
Extr. Punic. Granat. . . āā 10,0
Pulv. Jalapae 3,0

M. f. pil. keratinisatae No. 70. — Die Kur dauert (von dem Fasttage, an dem auch Abführmittel genommen werden müssen, abgesehen)

7 bis 9 Stunden. Als Abführmittel verordnet B. dabei ein Klysma von 100 bis 200 Aqua laxativa Vienens. *(Aus Münch. Med. Wochenschr. durch Med.-chirurg. Rundschau 1, 1888.)*

Über den therapeutischen Wert des Lipanins. Von Dr. O. Hauser. Unter Bezugnahme auf die in dem diesjährigen Archiv Seite 320 und 605 abgedruckten Referate teilen wir die in der Universitäts-Kinderklinik des Prof. Kohts in Strafsburg mit dem Lipanin erzielten Resultate, als Auszug aus der bez. Abhandlung des Dr. O. Hauser, nachstehend mit.

Das von Prof. v. Mensing angegebene Ersatzmittel für Leberthran, das sogen. Lipanin, wurde in genannter Klinik 38 Kindern im Alter von 15 Monaten bis 13¾ Jahren, und zwar je nach dem Alter, von einem Theelöffel (enthaltend reichlich 4 g Lipanin) bis zu drei- bis viermal täglich 3 Theelöffel gereicht. Nach den dabei gemachten Beobachtungen und Erfahrungen hat sich das Lipanin als ein Mittel bewährt, welches gern genommen, vortrefflich resorbiert, vollkommen verdaut und vorzüglich vertragen wird. Es soll in jeder Weise den Vorzug vor dem Leberthran verdienen; vor dem hellen, neutralen Dampfleberthran zeichnet es sich, abgesehen von seinem Wohlgeschmack, besonders dadurch aus, dafs es stark sauer reagiert und deshalb aufserordentlich leicht verdaut wird; von den dunklen, widerwärtig schmeckenden Thransorten, welche infolge ihrer Bereitung von faulen Lebern Ptomaïne enthalten und wegen ihres wechselnden Gehaltes an freien Fettsäuren von vornherein ein sicheres Urteil über ihre Verdaulichkeit nicht zulassen, hat das Lipanin den grofsen Vorteil, dafs es angenehm schmeckt, frei von Ptomaïne ist und ein Präparat von konstanter Zusammensetzung (feines Olivenöl mit 6 Proz. Ölsäure) darstellt. *(Sep.-Abdr. a. d. Zeitschr. f. klin. Med. XIV. p. 5 u. 6.)*

Über Naphtalol. Von Prof. Rudolf Kobert. Durch die Einführung des Natriumsalicylates in die medizinische Praxis war ein wesentlicher Fortschritt gemacht, doch zeigte das Mittel sehr bald fatale Nebenwirkungen, die sich besonders in einer Belästigung des Magens und (bei grofsen Dosen) durch auftretende Cerebralerscheinungen kundgaben. Es wurde daher mit grofser Befriedigung die Einführung eines Ersatzmittels begrüfst, welches Nencki in dem Salol empfahl, welches die Salicylsäure in einer im Magen ganz unlöslichen Form enthält, nämlich in der einer ätherartigen Verbindung mit Phenol, welche erst unter dem spaltenden Einflufs des Pankreas unter Zerfall in Carbolsäure und Salicylsäure löslich wird. Leider aber hat auch dieses Präparat eine Schattenseite, indem es infolge seines hohen Gehaltes an Phenol (38 Proz.) relativ giftig ist.

Man hat auch für das Salol ein Ersatzmittel gefunden, in dem von E. Merck zuerst dargestellten und unter dem Namen Naphtalol in den Handel gebrachten Naphtol-Salol. Dasselbe hat die Formel

$$C_6H_4OHCOOC_{10}H_7,$$

ist eine ganz ähnliche ätherartige Verbindung wie das Salol, nur dafs es statt des giftigen Phenols das relativ ungiftige β-Naphtol enthält. Verfasser hat das Mittel an Menschen und Tieren, sowie auch physiologisch-chemisch auf sein Verhalten zu den Verdauungsfermenten untersucht und ist dabei zu in jeder Beziehung günstigen Resultaten gelangt. *(Sep.-Abdr. a. d. Therap. Monatsheften.)*

Über die Anwendung des Terpinols und des Terpins. Von Dr. Debierre. Das Terpinol $(C_{10}H_{16})_2H_2O$ wird nach Dujardin-Beaumetz beinahe ausschliefslich durch die Respirationsorgane ausgeschieden und wirkt nur wenig auf das Urogenitalsystem, daher bei Krankheiten der

Respirationsorgane viel eingreifender, jedoch bei Krankheiten der Urogenitalorgane viel weniger wirkt als das Terpentinöl und auch das Terpin. Das Terpinol wird in Kapseln, 0,1 g Gehalt, 5 bis 10 Stück täglich, also 0,5 bis 1,0 g gegeben. Auch in Pillenform wird es nach folgender Form verordnet:

Rp.: Terpinoli
Natrium benzoici . . . . . āā 1,0
Sacch. albi q. s. ut fiant pil. 10

S. 5 bis 6 Pillen täglich.

Das Terpin $C_{10}H_{16}H_2O$ wirkt ebenfalls viel energischer als Terpentin und mufs daher in geringeren Gaben wie dieses verordnet werden. In Gaben von 0,2 bis 0,6 steigert es die Sekretion der Bronchien und wird daher bei subakuter und chronischer Bronchitis angewendet. In gröfseren Gaben beschränkt es die Absonderung und wurde von Lépine mit Erfolg gegen Bronchorrhöe angewendet. In Dosen von 0,2 und 0,6 wirkt es auch diuretisch, bei gröfseren Dosen aber veranlafst es Ausscheidung von Eiweifs und Hämaturie. Lazarus empfahl es gegen chronischen Katarrh der Asthmatiker und G. Sée bei beginnenden Lungenblutungen. Die mittlere Tagesgabe ist 30 bis 60 cg in Pillen von 10 bis 20 cg, oder besser in Lösung mit Syrupus cort. aurantiorum amar. Lépine empfiehlt, es in schwach alkoholischer Lösung mit einem Syrup zu geben, doch ist das Terpin in Alkohol wenig löslich. Vigier setzt daher Glycerin zu, um es in Lösung zu erhalten:

Rp.: Terpini 5,0
Alkohol. 95° 20,0
Glycerini . . . . 40,0.

Ein Kaffeelöffel dieser Mixtur enthält 0,5 Terpin.

Lithiumcarbonat und Natriumarsenit bei gichtischem Diabetes. Martineau heilte (nach Journ. de méd. de Paris 1887, p. 4) von 70 Diabetikern während 12 Jahren 67 trotz weniger strenger Nahrungsvorschrift und bei Darreichung von Lithion und arseniger Säure in kohlensaurem Wasser. In einer Flasche des letzteren löste Verfasser 0,20 g kohlensaures Lithion, fügte 15,0 g einer Lösung von 0,20 g arsenigsaurem Natron in 500 g destilliertem Wasser hinzu und liefs täglich eine solche Flasche auf die Mahlzeiten verteilt trinken. Da das kohlensaure Wasser als Medikament nicht zu betrachten ist, empfiehlt Vigier zur Anwendung für ambulante Kranke, welche ausser dem Hause ihrer Beschäftigung nachgehen, Pillen nach folgender Formel:

Rp.: Lithii carbon. 0,10
Natr. arsenicos. . . . 0,003
Extr. Gentian. . . . . 0,05.

Für eine Pille.

(Durch Med.-chirurg. Rundschau 1888, 3.)

Gegen Magenschmerzen der Bleichsüchtigen empfiehlt Huchard Pillen von folgender Zusammensetzung:

Rp.: Kalii ferro-tartarici . 10,0
Extr. Gentianae. . . 8,0
Extr. Nuc. vom.
Extr. Opii . . . . āā 0,25.

Fiant pil. No. 100. S. Vor jeder Mahlzeit 2 Pillen zu nehmen.

(Aus les nouveaux remèdes 1888, 1, durch Med.-chirurg. Rundschau 1888, 4.)

Die Milchsekretion befördernd wirkt die Ditana digitifolia in Form eines Infusums oder als ätherische Tinktur. *(Giurlev.)*

Die Milchsekretion herabsetzend wirken Rhamnus alaternus und Ligustrum vulgare (Infusum der Blätter 3,0 zu 150,0). *(Giurlev.)*

Zur Anästhesirung beim Zahnausziehen empfiehlt Martin die Injektion von:

Cocaïni muriat.	0,04
Antipyrini	0,4
Aq. dest.	1,0.

Die Schmerzlosigkeit tritt langsamer ein, dagegen sind die Gefahren der Cocaïninjektion vermieden. *(Aus Lyon méd. 1888, 7, durch Med.-chirurg. Rundschau 1888, 6.*

Ein Gerstenkorn gleich beim Erscheinen zum Schwinden zu bringen, genügt nach Jorisenne ein einmaliges Einreiben mit folgender Salbe:

Rp.:	Hydrarg. oxyd. rubr.	0,1
	Lanolini	10,0

M. f. Ungt.

(Aus Brit. med. journ. 1888, durch Therap. Monatshefte 1888, Februar.

Bei Eczem der Lider und begleitender eczematöser Geschwulst empfiehlt Bock folgende Lidsalbe:

Rp.:	Acid. salicyl.	1,0
	Zinc. oxydat.	5,0
	Amyli.	5,0
	Vaselini	20,0.

(Aus Wr. allg. med. Zeit. durch Med.-chirur. Rundschau 1888, 6.)

Rachenkatarrh behandelt Dr. Endler mit einem drei bis viermal täglich anzuwendenden Gurgelwasser:

Rp.:	Zinci sulfurici	5,0
	Aq. Menth. pip.	1000,0.

(Berl. klin. Wochenschr. 1888, 3. — Therap. Monatsschr. 2.)

Gegen **Incontinentia urinae** empfiehlt Grisolle folgende Pillen:

Rp.:	Extr. nucis vomic..	0,24
	Ferri oxydul. oxydati	3,00
	Ligni Quassiae pulv.	3,00.

Fiant lege artis pilulae No. 20. S. 1 bis 3 Pillen täglich. — Überdies kalte Sitzbäder, Enthaltung vom Getränke beim Abendessen. *(Les nouv. remèdes 1888, 5.)*

Gegen Hämorrhagien empfiehlt Montard Martin die subcutane Injektion von:

Rp.:	Ergotini	2,0
	Glycerini	15,0
	Aq. destill.	15,0.

Von dieser Lösung werden 1,0 bis 1,5 auf einmal injiziert. *(Les nouv. remèdes 1888, 5.)*

Quecksilbercyanid gegen Diphtherie. Dr. H. Selldén empfiehlt auf Grund seiner Erfahrungen das Quecksilbercyanid als sicherstes Mittel

gegen Diphtheritis. Durch die kleinen, aber oft repetierten Gaben dieses Mittels wird der Körper wahrscheinlich so mit Quecksilber infiziert, dafs die Diphtheritisbakterien keinen Nährboden finden, um dort zu wuchern. Er verordnet es nach folgender Formel:

Rp.: Cyanet. hydrarg. 0,02
Tinct. Aconiti. . 2,00
Mel crud. 50,00
Aq. destill. . . . 150,00.
Mds.: 1 Theelöffel jede $^1/_4$, $^1/_2$ oder $^1/_1$ Stunde, je nach dem Alter des Kranken.

Rp.: Cyanet. hydrarg. . 0,04
Aquae Menth. pip. 400,00.
Mds.: Jede $^1/_4$ Stunde zu gurgeln.

Im Schlunde wird weder gepinselt noch touchiert, sondern nur mit dem obigen Gurgelwasser gegurgelt. *(Aus Allg. med. Centr.-Zeit., 1888, 20, durch Med.-chirur. Rundschau 1888, 8.*

Die Behandlung der Seekrankheit. Von Dr. Skinner. Verfasser erklärt die Entstehung der Seekrankheit durch die reflektorische Lähmung der motorischen Funktionen des Sympathicus, erzeugt durch Nervenreizung sowohl der Bauch- als auch der Sinnesorgane, und fand bei Tierversuchen wie bei direkter Behandlung Seekranker Atropin und Strychnin, gleichzeitig angewendet, ferner Coffeïn sehr wirksam. Die angewandten Formeln sind:

I.

Rp.: Atropini sulfurici
Strychini sulfurici āā 0,04
Aq. Menthae . . . . . 40,00.
S. zu subcutaner Injektion.

II.

Rp.: Coffeïni 4,0
Natr. salicyl. . . . 3,0
Aq. destill. 10,0
(in milder Wärme zu lösen).
S. zu subcutaner Injektion.

In der Mehrzahl der Fälle hört nach 1 g der Lösung das Erbrechen auf, alsdann verliert sich Übelkeit, Kopfweh und Schwindel und es stellt sich ein halb- bis dreiviertelstündiger wohlthuender Schlaf ein. Pillen, aus den beiden Alkaloiden bereitet, welche sofort beim ersten Eintritt der Symptome genommen wurden, verhinderten die Entwickelung der Seekrankheit. *(Durch Med.-chirurg. Rundschau 1888, 9.)*

Unblutige Behandlung des eingewachsenen Nagels. Dr. Patin empfiehlt folgendes bewährtes Verfahren: Nach gründlicher Reinigung des betreffenden Nagels wird eine Traumaticinlösung (10 Guttapercha in 80 Chloroform) mittels eines Pinsels in die Zwischenräume zwischen dem Nagel und den Granulationen gebracht und die ersten Tage mehrmals, später seltener wiederholt. Bei einiger Schonung des Fufses und etwas Geduld seitens des Patienten hebt sich allmählich der Nagel von seiner Unterlage ab und kann schliefslich ohne Schmerzen mittels einer Scheere abgetragen werden. Rückfälle sind bei zweckmäfsiger Fufsbekleidung nicht zu befürchten. Die Wirkung des Traumaticins ist eine doppelte bei diesem Verfahren: einesteils anästhesierend durch das Chloroform, anderenteils mechanisch durch die Guttapercha, die sich zwischen Nagel und Granulationen eindrängt und ersteren schliefslich aus seiner eingewachsenen Lage befreit. *(Aus Centralbl. für Chir. 1881, 1, durch Med.-chirurg. Rundschau 1888, 9.)*

Collodium antisepticum. Collodium 10,0 und Sublimat 0,01. Von diesem Collodium an der Stelle, woselbst die Nadel in die Haut eingeführt werden soll, eine Schicht in Gröfse einer Münze aufgetragen und dann den Nadelstich zu machen. *(Berl. klin. Wochenschr. 1888, 14.)*

Benzol gegen Keuchhusten. Dr. Lowe empfiehlt die Anwendung des Benzols bei Keuchhusten in schleimiger Einhüllung, um den kratzenden und stechenden Geschmack zu verdecken. Bei Erwachsenen 3 bis 5, bei Kindern 2 bis 3 Tropfen zweistündlich. Als Saft empfiehlt er Benzol. gtt. 32, Ol. Menth. p. gtt. 10, Glycerin. 45,0, Syr. Moror. 15,0. S. Alle zwei Stunden einen Theelöffel voll. *(Berl. klin. Wochenschr. 1888, 14.)* P.

Vom Auslande.

Die Stickstoffbindung durch Pflanzen und Ackererde beschäftigt Berthelot unausgesetzt. In neuen Versuchsreihen stellte er fest, dafs sowohl kahle, als auch mit Leguminosen bepflanzte Ackererde im hermetisch verschlossenen, Luft enthaltenden Gefäfse, wie an freier Luft Stickstoff aus letzterer bindet, und zwar überwiegt bei der in oben bezeichneter Weise bepflanzten Erde während der Anfänge der Vegetation die Stickstoffbindung der Erde jene durch die Pflanze um ein Bedeutendes, während sich später das Verhältnis ändert und die nun kräftig sich entwickelnde Pflanze der Erde mehr Stickstoff entzieht, als diese aus der Luft in gleichen Zeiträumen zu absorbieren im Stande ist. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, No. 6, p. 261.)*

Über die Entwickelung der Getreidekörner gehen die Ansichten unter den Forschern insofern etwas auseinander, als die Zeit, zu welcher die Anhäufung der für den Nährwert in Betracht kommenden Stoffe im Korn als vollendet gelten kann, verschieden angegeben wird. Nun sind neuerdings wieder Untersuchungen von Balland ausgeführt worden, welche feststellen, dafs in den 8 oder 10 der Ernte unmittelbar vorausgehenden Tagen das Korn nur von der Ähre lebt und dafs seine in der Hauptsache in einem Wasserverlust bestehende Ausreifung sich ebenso gut und vollständig in der geschnittenen wie in der noch stehenden Pflanze vollzieht. Die Kenntnis dieses Umstandes ist nicht unwichtig für jene Gegenden, in welchen man der Weizenernte noch eine solche von Buchweizen folgen läfst. Da letzterer gegen Nachtfröste im Spätherbste sehr empfindlich ist, so liegt die Wahrscheinlichkeit seines Ausreifens vielfach in der Möglichkeit einer um eine Woche früheren Aussaat, welche man erreicht, wenn man den Weizen 8 Tage vor dem Ausreifen schneidet und sofort die Aussaat des Buchweizens vornimmt. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, No. 6, p. 251.)*

Kohleglühlämpchen, ähnlich dem bekannten Platinglühlämpchen, scheinen möglich zu sein, wenigstens hat Hirn einen Vorgang beobachtet, bei welchem ein verkohlter Docht einer Spirituslampe gerade so funktionierte, wie dort eine glühend gemachte Platinspirale oder Platinschwamm. Er hatte eine Spirituslampe durch Bedecken mit einem schlecht schliefsenden Glasdeckel ausgelöscht und bemerkte nun nach einigen Augenblicken, dafs eine verkohlte, etwa 1 qmm grofse Fläche des Dochtes sich noch in lebhaftem Glühen befand. Diese Erscheinung dauerte volle neun Stunden lang, wobei ihre Intensität durch mässige Beförderung des Luftzuges erhöht, durch zu starke Belebung, sowie durch Hemmung desselben vermindert wurde. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, No. 5, p. 203.)*

Die künstliche Herstellung von Glimmer gelingt nach Doelter, wenn man ein natürliches oder künstliches Silicat von passender Zusammensetzung, s. Z. Hornblende, Glaucophan, Augit, Granat, Chlorit, Andalusit, mit einer kleinen Menge eines Fluoralkalimetalles zur dunkeln Rotglut erhitzt. Es konnten so Glimmerarten erhalten werden, welche

mit Biotit, Phlogopit, Muscovit und Lepidolith in chemischer Zusammensetzung, Form, optischen Eigenschaften, Härte und spez. Gewicht vollkommen übereinstimmten und deren Krystalle in grofser Zahl in der Schmelze eingebettet waren. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, No. 5, p. 220.)*

Chlorwasserstoffsaure Chlormetalle hat Engel dargestellt.

Ein chlorwasserstoffsaures Antimontrichlorid gewann er in farblosen Krystallen von der Formel $(SbCl_3)_2HCl, 2H_2O$ durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine bei 0° gesättigte Lösung von Chlorantimon. Die Krystalle schmelzen bei 16° und entwickeln dann schon bei Handwärme Chlorwasserstoffgasblasen.

Chlorwasserstoffsaures Antimonpentachlorid erhält man, wenn zunächst zu fünffach Chlorantimon die zur Bildung der Verbindung $SbCl_5, 4H_2O$ nötige Menge Wasser tropfenweise gebracht und sobald die Krystallbildung beginnt, Chlorwasserstoffgas zugeleitet wird. Aus der Flüssigkeit schieden sich, wenn man vorher noch die zur Aufnahme aller Krystalle erforderliche Menge Wasser zugesetzt hat, bei 0° neue Krystalle von der Zusammensetzung $SbCl_5, 5HCl, 10H_2O$ ab.

Chlorwasserstoffsaures Wismutchlorid, $(BiCl_3)_2HCl, 3H_2O$, endlich entsteht bei der Sättigung einer bei 20° gesättigten Lösung von Wismutchlorid mit Chlorwasserstoffsäure und scheidet sich bei 0° in schönen Krystallen ab. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, No. 5, p. 222.)*

Über das Gypsen der Weine kann man offenbar auch vom sanitären Standpunkte aus ganz verschiedener Meinung sein. So hat jetzt eine von der Société de Pharmacie de Bordeaux erwählte Kommission ein merkwürdiges Gutachten erstattet, welches sich in scharfem Gegensatze zu demjenigen befindet, welche die Academie de médecine sich von ihrer Kommission erstatten liefs. Die Herren in Bordeaux erklären nämlich bei dem dermaligen Stande des Weinbaues in Südfrankreich und Algier das Gypsen für eine beinahe nie zu umgehende und durch die Ansprüche der Weintrinker an die Weinlieferanten gebotene Operation, deren Nachteil für die Gesundheit wohl behauptet, aber noch nie sachlich bewiesen worden sei. Sowohl die Erfahrung der auf den Genufs gegypsten Weines ausschliefslich angewiesenen Bevölkerung in den Produktionsgegenden, als auch diejenige der letztere bereisenden Fremden spreche für die Zuträglichkeit eines Kaliumsulfatgehaltes von 4 g im Liter, welchen man gesetzlich zulassen solle. *(L'Un. pharm. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, No. 5, p. 219.)*

Über die Lävulose machen gelegentlich einer Kontroverse mit deutschen Forschern Jungfleisch und Grimbert verschiedene interessante Mitteilungen. So beobachteten sie z. B., dafs völlig wasserfreie, aus absolutem Alkohol krystallisierte Lävulose an feuchter Luft sich oberflächlich mit einer Mikrokrystallisation von Lävulose bedeckt, welche 1 Äq. Wasser enthält, und dafs dieser Überzug den Kern wasserfreier Lävulose vor weiterer Hydratierung schützt, so dafs die Gesamtwasseraufnahme und Gewichtszunahme eine äufserst geringe ist. Befeuchtet man die wasserfreien Krystalle direkt mit einer passenden Menge Wasser, so geht die gesamte Masse in jenes gleichfalls krystallisierte Hydrat über und man kann nach längerem Verweilen des Produktes unter der Luftpumpe konstatieren, dafs nicht mehr und nicht weniger als 1 Äq. Wasser bei dieser Umbildung aufgenommen worden ist, welches bei gewöhnlicher Temperatur unter keinen Umständen wieder abgegeben wird. Bei 100° allerdings findet eine sehr langsame, etwa 0,2 Proz. in der Stunde be-

tragende fortgesetzte Wasserabgabe statt, allein dabei geht zugleich eine tiefgreifende innere Veränderung vor sich, denn die Krystalle färben sich nicht nur allmählich dunkel, sondern verlieren auch ihr Lichtdrehungsvermögen zum grofsen Teile.

Für ihre absolut reine, wasserfreie, krystallisierte Lävulose fanden die Autoren das Reduktionsvermögen gleich 9.7 Äq. Kupfer auf 180 Teile gleich $C_6H_{12}O_6$ Lävulose. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, No. 5, p. 193.)*

Die Einwirkung von Bleiessig auf Glykose hat, wenn sie vorhanden ist, eine eminent praktische Bedeutung. Pflegt man doch gefärbte Harne, ehe man sie polarimetrisch auf ihren Zuckergehalt untersucht, mittels basischen Bleiacetats zu entfärben. Wäre nun die Beobachtung von Lagrange richtig, wonach in dem bei jener Behandlung entstehenden Niederschlag Zucker gebunden ist und dementsprechend die Lösung zuckerärmer wird, so müfste bei der erwähnten Untersuchung stets zu wenig Zucker gefunden werden. Macquaire hat jetzt nachgewiesen, dafs man allerdings in den mit Bleiessig entfärbten Harnen polarimetrisch weniger Zucker findet, als dem wirklichen Gehalte daran entspricht. Er hat aber auch gezeigt, dafs die Ursache hiervon keineswegs in einem schon a priori wenig wahrscheinlichen Ausfällen bezw. Niederfallen von Zucker mit dem Bleiessigniederschlage zu suchen ist, indem selbst in Anwesenheit beliebiger organischer Substanzen Glykose mit Bleiacetat keine unlösliche Verbindung bildet. Dagegen besitzt das Bleisubacetat, obgleich selbst optisch unwirksam, die auffallende Eigenschaft, das Drehungsvermögen von Glykoselösungen merklich abzuschwächen, und zwar in einem mit der Dauer der Einwirkung steigenden Verhältnisse, wobei sich allmählich auch eine leichte Färbung der Flüssigkeit bemerklich macht. Man wird also beim Entfärben von Harn möglichst rasch arbeiten müssen, wenn der Zucker darin durch Polarisation bestimmt werden soll. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, No. 5, p. 198.)*

Über die Alkaloide im Leberthran machen Gautier und Mourgues vorläufige Mitteilungen. Sie erschöpften 100 kg Leberthran mit seinem gleichen Gewicht schwachen, mit Oxalsäure angesäuerten Weingeists und gewannen so am Ende verschiedener Reinigungs- und Trennungsarbeiten etwa 60 g Alkaloidoxalate und daraus etwa 50 g einer flüssigen Mischung von Alkaloiden. Die fraktionierte Destillation liefs hieraus Butylamin, Amylamin, Hexylamin und als neue flüchtige Basis Hydrolutidin gewinnen, während der nicht flüchtige Anteil aus drei neuen Körpern bestand. Der erste derselben, das Asellin, wird durch Platinchlorid sofort gefällt, während das Platindoppelsalz des Morrhuin getauften zweiten aus den Mutterlaugen des ersten krystallisiert und der dritte eine ganz eigentümliche, krystallisierbare, stickstoffhaltige Säure darstellt, die Gaduinsäure, welche gleichzeitig sich wie eine starke Säure verhält und doch wie ein Alkaloid krystallisierte Doppelchloroplatinate liefert. *(Journ. de Pharm, et dé Chim. 1888, T. 18, No. 7, p. 289.)*

Die Samen von Lupinus albus sind von Campani und Grimaldi auf ihre näheren Bestandteile untersucht worden. Dieselben fanden u. a. darin Pflanzeneiweifs, Conglutin, Galaktan, Citronensäure, Fett, Alkaloide und Vanillin. Die Asche war reich an Mangan und Phosphaten. *(L'Orosi, 1888, Luglio, p. 263.)*

Arganin ist ein Körper genannt worden, welchen Cotton aus der Argannufs, der Frucht einiger tropischer Syderoxylonarten, die besonders in Marokko und auf Madagaskar vorkommen und der Familie der Sapoteen angehören, erhalten hat. Derselbe krystallisiert in kleinen kurzsäulenförmigen Krystallen, jedoch nur aus Weingeist, während er aus

wässeriger Lösung nur als gummiartige Masse erhalten wird. Er enthält Stickstoff, zeigt keinerlei scharf ausgesprochenen chemischen Charakter, bildet aber mit Schwefelsäure eine feste, in schönen langen Säulen krystallisierende Verbindung. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, No. 7, p. 298.)*

Einige Alkaloidreaktionen sind von Brociner aufgefunden worden. Eine Auflösung von 1 g Ammoniumniobat oder noch besser Kaliumfluorniobat in 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure gibt mit Apomorphin eine intensiv braunrote, bei Wasserzusatz ockergelb werdende Färbung. Morphin verhält sich ähnlich, nur sind die Farben weniger ausgesprochen, dagegen erhält man mit keinem anderen Alkaloid die erwähnte Reaktion.

Auch eine Auflösung von Chlor in konzentrierter Schwefelsäure, durch einfache Sättigung der letzteren mit dem eingeleiteten Chlorgase erhalten, gibt mit einzelnen Alkaloiden charakteristische Färbungen, so mit Narcotin eine violette, rasch weinrot und gelb werdende, beim leichten Erwärmen wieder in Rot übergehend.

Narceïn färbt sich damit olivengrün, dann blau mit roten Streifen, Brucin rot, wie sonst mit Salpetersäure. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, No. 5, p. 204.)*

Pilocarpin und seine Derivate sind unter dem Gesichtspunkte der Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und physiologischer Wirkung von Coppola einer Untersuchung unterzogen worden. Dabei stellte sich unzweifelhaft heraus, dafs die physiologische Wirkung des Pilocarpins in der Hauptsache von dem Pyridinkerne bedingt werde. Ferner läfst die Analogie in der Struktur zwischen diesem und dem Nicotinkerne, sowie die Ähnlichkeit zwischen der physiologischen Wirkung von Pilocarpin und Nicotin keinen Zweifel darüber bestehen, dafs beide einer und derselben pharmakologischen Gruppe zugeteilt werden müssen. Alle bei den physiologischen Experimenten erhaltenen Ergebnisse bestätigen die Ansicht, dafs, wenn nur der Strukturkern einer Verbindung erhalten bleibt, alle untergeordneten Änderungen, welche man in seiner Struktur durch Herstellung von Derivaten hervorruft, die physiologische Wirkung nur dem Grade, aber nicht der Art nach beeinflussen. *(Annali di Chim. e di Farmac. 1888, Agosto, p. 81.)*

Das Saccharin läfst die französischen Chemiker und Interessenten nicht ruhen. So hat Bruylants jetzt wieder einige Untersuchungen und Betrachtungen über die Frage der Zulässigkeit einer Versüfsung von Nahrungsmitteln durch Saccharin veröffentlicht, deren Schlufsfolgerungen mitunter stark an das berüchtigte „der Jude wird verbrannt“ erinnern. Obgleich er nämlich an sich und anderen die Erfahrung vollständiger Unschädlichkeit auch des fortgesetzten Gebrauches grofser Dosen von Saccharin machte und zugeben mufs, dafs letzteres keinerlei Störung der Verdauungsthätigkeit veranlassen könne, so glaubt er doch jede Verwendung desselben zur Versüfsung von Nahrungsmitteln unbedingt von der Hand weisen zu sollen, da man trotz aller Versuche nicht voraussehen könne, welchen Einfluss jahrelanger Saccharingenufs auf die Gesundheit haben werde. Aber auch dann, wenn selbst in diesem Falle keinerlei Nachteile einträten, so müsse der Saccharinverwendung bei zum Verkaufe bestimmten Nahrungs- und Genufsmitteln entgegengetreten werden, weil es sich hier um Unterschiebung einer verhältnismäfsig wohlfeileren und für die Ernährung wertlosen Substanz an Stelle des Zuckers handele, also eine Täuschung des Käufers beabsichtigt werde. Das letztere Argument mag man zugeben, das erstere ist von der Voreingenommenheit diktiert. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, No. 7, p. 292.)*

Über gelungene Schutzimpfung gegen Cholera ist der Pariser medizinischen Fakultät ein höchst interessanter Bericht von Gamaleïa erstattet worden. Auch er hatte, wie Pasteur und andere Forscher, anfänglich bei seinen Versuchen, die asiatische Cholera durch Übertragung des Kommabazillus weiter zu impfen, durchweg Mifserfolge zu verzeichnen, da die Krankheit eben nicht ausbrach. Erst nachdem er den Bazillus einem Meerschweinchen eingeimpft und ihn von diesem auf eine Taube übertragen hatte, erhielt er in dem Blute der letzteren ein enorm starkes Impfgift, welches nicht nur Meerschweinchen, sondern auch Tauben unter den Erscheinungen der Cholera rasch tötet. Noch mehr! Werden Tauben mehrmals mit einer Kultur des noch unwirksamen Bazillus geimpft, so werden sie dadurch widerstandsfähig gegen spätere Impfungen mit dem aktiven Bazillus. Wird eine Kultur des letzteren in Nährfleischbrühe 20 Minuten lang auf 120° erwärmt, so dafs alle Mikroben vernichtet sind und die Flüssigkeit als vollkommen sterilisiert gelten kann, so enthält sie gleichwohl noch eine toxische Substanz und vermag Cholera durch Impfung zu übertragen, mit tötlichem Ausgang bei reichlicher einmaliger Injektion, mit leichten, kaum merklichen Erscheinungen bei sehr kleinen wiederholten Impfungen. Das Wichtigste aber ist, dafs auch nach diesen unschädlichen Impfungen mit sterilisierten Bazilluskulturen die betreffenden Tiere unempfindlich erscheinen gegen nicht sterilisierte Bazilluskulturen. Damit wäre denn die Möglichkeit von Schutzimpfungen gegen Cholera gegeben und es erbietet sich der Entdecker, unter Aufsicht einer Kommission nicht nur alle beschriebenen Experimente zu wiederholen, sondern auch die Möglichkeit jener Schutzimpfung durch Versuch an seiner eigenen Person zu erhärten. Möge sich die Sache bewahrheiten! *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, No. 6, p. 241.)*

Dem Tuberkelbazillus wird heute von Bakteriologen und Pharmakologen scharf und methodisch zu Leibe gegangen, um Mittel zu finden, welche womöglich dem Bazillus die Lebensbedingungen entziehen, ohne gleichzeitig die Funktion der lebenden tierischen Zelle zu beeinträchtigen; mit anderen Worten: Man sucht nach Heilmitteln für die Tuberkulose. Da ist nun eine von Villemin veröffentlichte Zusammenstellung ganz zeitgemäfs, welche eine Menge der verschiedensten Stoffe nach Art und Grad ihrer Wirkung auf den Tuberkelbazillus gruppiert. Hiernach werden die Kulturen des letzteren gar nicht beeinflufst durch Benzoësäure, Salicylsäure, Harnsäure, Salicylaldehyd, Natriumbenzoat, Natriumbiborat, Bromcamphor, Chloral, Coniferin, Ferrocyankalium, Leucin, Natriumphosphomolybdat, weifsen Phosphor, Rhodankalium, Harnstoff und Urethan. Von geringem, aber immerhin nachweisbar verlangsamendem Einflufs auf die Entwickelung der Kulturen sind Acetanilid, Aceton, Aldehyd, Ammoniakalaun, Chromalaun, Natriumarsenat, Kobaltnitrat, Kaliumnitrat, Benzophenon, Ammoniumbichromat, Quecksilberbijodid, Kobaltchlorür, Eucalyptusöl, Terpentinöl, Ferricyankalium, Jodkalium, Zinklactat, Natriumnaphtylsulfit, Resorcin, Natriumsulfat, Zinksulfat, Coffeïn, Kaliumchlorat, Aluminiumchlorid, Natriumsulfit, Terpen, Terpinol. Bedeutend hemmend auf die Bazillusentwickelung wirken Natriumacetat, Acetophenon, arsenige Säure, Borsäure, Pikrinsäure, Pyrogallussäure, schwefelige Säure, Äthylalkohol, Methylalkohol, Kaliumnitrit, Benzin, Chloroform, Kreosot, Äther, Natriumfluorid, Erdöl, Natriumhyposulfit, Jodoform, Menthol, Nitrobenzin, neutrales Kaliumoxalat, Salol, Aluminiumsulfat, Natriumäthylsulfat und Toluen. In bescheidener Zahl sind bisher solche Stoffe gefunden, welche die Kulturen des Tuberkelbazillus vollständig sterilisieren. Hierher gehören Kieselfluorwasserstoff, Ammoniak, Kieselfluoreisen, Kieselfluorkalium, Kaliumpolysulfide und Natriumsilicat.

Wenn diese Liste hier so vollständig wiedergegeben wird, so geschieht es, um solchen Fachgenossen, welche vielleicht ähnliche Versuche machen, Gelegenheit zu geben, sich in bequemer Weise zu überzeugen, welche Stoffe schon in der angedeuteten Richtung durchprobiert worden sind, um sich so Wiederholungen und Verlust an Zeit und Mühe zu ersparen. *(Bull. gén. de thérap. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, No. 7, p. 309.)*

Mit dem Nachweis von Cocaïnvergiftungen in gerichtlichen Fällen hat sich Mussi beschäftigt, jedoch im allgemeinen mit geringem Erfolge. Er untersuchte die Glasfeuchtigkeit, Hirn, Leber, Nieren, Herz, Blut und Lungen mit Cocaïn vergifteter Tiere nach dem Otto Stafs'schen Verfahren. Nur in den drei letztgenannten Teilen konnte er geringe Cocaïnmengen nachweisen und auch hier nicht immer. Das Cocaïn scheint sich im Organismus rasch zu zersetzen, so dafs, wenn eine Beobachtung der Symptome an dem Vergifteten nicht stattfand und Anhaltspunkte gewährt, im allgemeinen von einer chemischen Untersuchung nach dem Tode um so weniger eine sichere Auskunft zu erwarten ist, als ausgeprägte, bezeichnende Reaktionen des Cocaïns zur Zeit noch nicht bekannt sind. *(L'Orosi, 1888, Luglio, p. 270.)*

Die antiseptische Wirkung von Quecksilberoxycyanid in ihrem Verhältnis zu derjenigen von Sublimat einerseits, von reinem Cyanquecksilber andererseits ist von Chibret zum Gegenstande vergleichender Untersuchungen gemacht worden. So umfangreich diese und der Bericht darüber auch sind, so liefern sie als einziges praktisches Ergebnis für die antiseptische Wundbehandlung die Angabe, dafs man durch eine Lösung von 1 : 1500 Quecksilberoxycyanid eine vollständigere Asepsis erzielt als durch eine gleich starke Sublimatlösung und dabei noch den Vorteil einer geringeren Reizung der Gewebe durch erstgenanntes Präparat gewinnt. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, No. 6, p, 265.*

Über die Peptongärung des Fleisches werden sehr interessante Mitteilungen von Marcano gemacht, dessen Verfahren, seit Jahren in Venezuela in grofsem Mafsstabe ausgeführt, den Apotheken eine Menge Pepton für den Konsum geliefert hat. Marcano hatte gezeigt, dafs, wenn man gehacktem Fleisch Agavesaft zusetzt, die Peptonisierung etwa 36 Stunden in Anspruch nimmt, dafs diese Zeit aber auf 5 bis 6 Stunden abgekürzt werden kann, wenn man aufserdem auch noch die Prefsrückstände von der Gewinnung des Agavesaftes dem Gemenge hinzufügt. In beiden Fällen beträgt die Ausbeute an Pepton etwa 20 Proz. des verwendeten Fibrins, also nahezu die theoretische Menge. Beide Male ist die Peptonbildung bei einer Temperatur von 35° nach 3 bis 4 Stunden kaum eingeleitet. Wird nun aber Wasser zugegeben und auf 70° erwärmt, so tritt beinahe plötzlich Verflüssigung der ganzen Masse ein und in der konzentrierten, so entstandenen Peptonlösung erzeugt Ferrocyankalium keinen Niederschlag mehr. Es scheint sich also anfänglich ein Pepsin zu bilden, welches mit dem Muskelfibrin eine bei 35° unlösliche, aber bei 70° leicht lösliche Verbindung bildet. Etwas ähnliches ist von Wurtz beobachtet worden, als er die Wirkung animalischen Pepsins auf Blutfibrin studierte.

Um über die Rolle, welche die Prefsrückstände der Agave, also das Pflanzengewebe, bei jenen Vorgängen spielt, Aufschlufs zu erhalten, wurden zwei gleiche Mengen gehackten Fleisches mit gleichen Mengen Agavesaft gemischt und der Prefsrückstand der Agave in zwei Hälften geteilt, deren eine direkt, die andere erst nach vorherigem Kochen mit Wasser je einem jener Fleisch- und Agavesaftgemenge zugesetzt wurde. Da zeigte sich denn, dafs unter sonst gleichen Umständen die Peptoni-

sierung doppelt so schnell dort von statten ging, wo die Preſsrückstände nicht gekocht worden waren, so daſs der lebenden Pflanzenzelle auch die Peptongärung der Eiweiſsstoffe wohl zu verdanken sein wird. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, No. 5, p. 223.)*

Syrupus Ipecacuanhae ist eines derjenigen differenten Präparate, deren Stärke in den einzelnen Ländern ganz auſserordentlich von einander abweicht, weshalb Buttin Veranlassung nimmt, ganz besonders darauf aufmerksam zu machen, daſs dieser Syrup in Frankreich aus Extrakt, in Deutschland und der Schweiz aber aus Wurzel, und zwar hier wie dort im Verhältnis von 1 : 100, bereitet wird. Da nun die Ipecacuanha etwa 16 bis 17 Proz. Extrakt liefert, so folgt daraus, daſs der Syrup in Frankreich sechsmal so stark ist als in den genannten anderen Ländern. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, No, 6, p. 248.)*

Das Gelbwerden der Jodkaliumsalbe ist bekanntlich schon von verschiedenen Seiten auf Rechnung des gleichzeitigen Einflusses von Kohlensäure und Wasser geschrieben worden, wobei sich Jodwasserstoffsäure bilden sollte, welche dann ihrerseits unter Abscheidung von Jod sich zersetze. Nun hat Coscera umfassende Untersuchungen über diesen Gegenstand angestellt und behauptet auf Grund seiner gewonnenen Ergebnisse die vollständige Irrigkeit jener Anschauung. Nach ihm ist die Ursache des Gelbwerdens unter allen Umständen in dem Salbenvehikel zu suchen, welches entweder sauer ist oder unter der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs sauer wird, dann aber das Jodkalium direkt unter Jodabspaltung zersetzt. Für die Richtigkeit dieser Anschauung spricht auch die unbegrenzte Haltbarkeit der mit reinem Paraffin bereiteten Jodkaliumsalbe. *(L'Orosi, 1888, Luglio, p. 236.)*

Mannitanhydrid und Bittermandelöl bilden eine feste Verbindung, wie denn überhaupt die durch wasserentziehende Mittel aus dem Mannit hervorgehenden Anhydride die Fähigkeit haben, sich direkt mit den Aldehyden zu verbinden, welche an Stelle des aus dem Mannit ausgeschiedenen Wassers treten. Werden nach Meunier 10 g Mannit mit 20 g absolutem Alkohol und 5 g geschmolzenem Chlorzink in einem Strom trockenen Chlorwasserstoffs erhitzt, so wird dieses Gas unter beträchtlicher Erwärmung absorbiert, und die nach mehrtägiger Ruhe von dem unverändert gebliebenen Mannit abgegossene, Mannitanhydrid enthaltende Flüssigkeit liefert auf Zusatz von einem Fünftel Bittermandelöl reichliche nadelförmige Krystalle, welche aus Benzin umkrystallisiert und mit Weingeist gewaschen farblos erscheinen, bei 207° schmelzen, sich bei höherer Temperatur leicht zersetzen und nach der Formel $C_{27}H_{26}O_6 = C_6H_8O_3(C_7H_6O)_3$ zusammengesetzt sind. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, No. 8, p. 220.)*

β-Chlor-α-Bromnaphtalin ist von Guareschi in wohlausgebildeten, bei 68 bis 69° schmelzenden Krystallen erhalten worden als erstes Beispiel eines doppelt substituierten derartigen Naphtalinderivates, welches die beiden verschiedenen substituierenden Halogene in der $\beta = \alpha$-Stellung enthält. *(Annali di Chim. e di Farmac. 1888, Agosto, p. 106.)*

Guttapercha liefernde Milchsaftbäume werden zur Zeit mit groſsem Eifer gesucht, da die Zerstörung der Wälder von Isonandra Gutta leider so rasch fortschreitet, daſs das Versiegen dieser Quelle in absehbarer Zeit bevorsteht. Da hat man nun zunächst die Produkte des Milchsaftes von Mimusops Schimpieri und Mimusops Kummel sowie desjenigen einer Reihe nicht näher bestimmter Payena-Arten ins Auge gefaſst. Nach Heckel und Schlagdenhauffen hat sich jedoch ergeben, daſs die von den beiden Mimusops abstammenden Produkte nicht für sich, sondern nur

mit echter Guttapercha gemischt industriell verwendbar sind, während die von den Payena-Arten gelieferte Substanz sich weit mehr, sowohl der elementaren Zusammensetzung als den chemischen Eigenschaften nach, dem Kautschuk als der Guttapercha nähert. Unter diesen Umständen würde man das Hauptgewicht auf massenhafte Kultivierung der echten Isonandra Gutta legen müssen. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, No. 6, p. 245.)* *Dr. G. V.*

Jos. A. Palen hat, hauptsächlich des Gerbstoffgehaltes wegen, die Blätter von **Rhus glabra** analysiert, wobei sich ein beträchtlicher vom Klima abhängiger Unterschied im Gerbstoffgehalt herausstellte. Eine Abkochung der trockenen Blätter wurde mit Leim gefällt, und das Gewicht dieses Niederschlages mit 0.54 vervielfacht, ergab den Gerbstoffgehalt. Während nun die am Mississippi-Ufer in der Nähe von Dubuque, Jowa, im Juli und Ende August gesammelten Blätter einen Gerbstoffgehalt von 16,36 Proz. resp. 15,75 Proz. ergaben, lieferten die aus Virginia stammenden Blätter einen solchen von 20 bis 25 Proz. Auch der in geringen Mengen in den Blättern sich findende Farbstoff wurde von Palen näher untersucht, derselbe gab mit einigen Reagentien, wie Zinnchlorid, Kupfersulfat, Kaliumbichromat u. a., dieselben Farbenreaktionen wie der Farbstoff der Quercitronrinde. *(Americ. Journ. of Pharm. Vol. 60 No. 8, p. 389.)*

Unter der Überschrift: **„Einige Drogen aus British Sikkim“** bringt David Hooper eine Zusammenstellung von Pflanzen und Pflanzenprodukten, die der reichen Flora des Himalayagebirges entstammen, und die teils als Handelsobjekte gesammelt werden, teils als Heilmittel Verwendung finden. Die wichtigeren derselben mögen hier kurz Erwähnung finden.

Tinospora cordifolia, von den Parias „Gurjo“ genannt, ist ein den Menispermaceen angehörender Kletterstrauch, dessen Stamm- und Wurzelholz durch seine Weichheit ausgezeichnet ist. Es wird getrocknet und gemahlen und findet dann gegen Bauchkrankheiten des Rindviehes Anwendung. Die saftreichen Stengel sind ein Leckerbissen der Elefanten.

Gynocardia odorata, ein häufig vorkommender, der Familie Bixineae angehörender Baum, liefert runde, harte Früchte, die zum Vergiften von Fischen Verwendung finden. Die durch kurzen Bruch ausgezeichnete, aufsen blafsbraune, innen rote Rinde hat als Fiebermittel Anwendung gefunden; sie enthält Stärke und Gerbstoff; die Abkochungen der Rinde sind ausgezeichnet durch einen Geruch nach ätherischem Bittermandelöl.

Pterospermum acerifolium, ein sehr hübscher Baum aus der Familie der Sterculaceae, ist ausgezeichnet durch seine grofsen weifsen Blüten und seine grofsen, unterseits mit weifsen Wollhaaren besetzten Blätter. Der weiche Wollfilz wird von den Parias bei Verwundungen zum Stillen des Blutes verwendet.

Von Canarium Bengalense, einer Burseracee, dient eine hellgelbe, harzähnliche Ausschwitzung als Räuchermittel bei religiösen Gebräuchen.

Dichroa febrifuga, eine strauchartige, in 4000 bis 8000 Fufs hoch gelegenen Wäldern häufig vorkommende Saxifragenart, liefert eine Rinde, die früher als Fiebermittel und als Brechmittel in Ansehen stand, deren Wirksamkeit aber sehr zweifelhaft zu sein scheint. Die weiche Wurzelrinde ist von heller Farbe, korkartiger Struktur und beinahe geschmacklos, sie enthält Stärke, aber keinen Gerbstoff.

Eugenia obovata ist ein immergrünes, strauchartiges, auf trockenen Felsen wachsendes Myrtengewächs, dessen getrocknete und gemahlene Rinde von den Parias gegen Kopfweh geschnupft wird.

Terminalia Chebula, eine Combretacee, deren Früchte bei den Parias „Koki“ genannt und bei verschiedenen Halskrankheiten angewendet werden. Die Fruchtkerne werden gegessen.

Poederia foetida, ein kleiner, zu den Rubiaceen gehöriger Kletterstrauch. Die Eingeborenen benutzen die Früchte desselben zum Schwärzen der Zähne und halten dies für ein Specificum gegen Zahnweh.

Randia Dumetorum, ebenfalls eine Rubiacee, liefert 1 bis 1½ Zoll dicke Früchte, die zum Töten von Fischen Verwendung finden.

Pentapterygium serpens., eine kleine, strauchartige Vacciniacee, deren zwiebelartige Wurzel gemahlen in Form breiartiger Überschläge gegen Lähmungen beim Rindvieh mit Erfolg angewendet wird.

Cinnamomum Tamala, eine Lauracee, deren aromatische Rinde unter dem Namen „Tay“ in grofsen Mengen nach Lower Bengal exportiert wird. Auch die Blätter sind aromatisch und werden unter dem Namen „Tespet“ auf den Markt gebracht.

Macaranga sp. (Sing-Kung, L.), eine baumartige Euphorbiacee, deren Blätter rotgolden werden, ehe sie im Dezember abfallen. Dieselben werden ebenfalls zum Töten von Fischen verwendet, ihr Saft soll Blasen erzeugen, wenn er auf die Haut gebracht wird.

Zum Schlufs führt Hooper noch eine Reihe von in den Wäldern von British Sikkim vorkommenden Gewächsen an, die brauchbare Gummi-Arten liefern, wie: Bauhinia Vahlii, Albizzia procera, A. stipulata, Croton oblongifolius, Macaranga gummiflua, Ostodes paniculata, Garcinia stipulata, Bombax malabaricum, Stercula villosa, Garuga pinnata, Odina wodier, Spatholobus Roxburghii und Butea frondosa. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 952, p. 225.)*

Sutherlandia frutescens wurde vor einigen Monaten als Mittel gegen Krebs nach England gebracht, jedoch soll diese Pflanze nach den Angaben von Prof. Mac Owan in the Cape Times vollständig wirkungslos sein. Die Pflanze, die am Kap der guten Hoffnung bei den Eingeborenen und den alten dort eingewanderten Kolonisten als Krebsmittel in hohem Ansehen stand, ist Melianthus major, von den Kolonisten wegen ihres äufserst unangenehmen Geruches „Kruidje-vocr-mij-niet“ (Rühr mich nicht an) genannt. Sie gehört zur Familie der Sapindaceen und verdankt ihre Wirksamkeit wahrscheinlich einem antiseptische Eigenschaften besitzenden ätherischen Öle. Bemerkenswert ist ihre Wirksamkeit bei parasitischen Hautaffektionen, speziell bei Kopfgrind, bei eiterigen Geschwüren, Knochennekrose, auch bei Halsentzündungen und Kehlkopfgeschwüren. Verwendung findet entweder eine Abkochung der Blätter als Mund-, Gurgel- oder Verbandwasser, oder die zerquetschten Blätter werden direkt auf die Geschwüre gebracht. Auch andere Melianthusarten, wie Melianthus comosus, finden in ähnlicher Weise medizinische Anwendung. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 949, p. 162.)*

Über **Cephaëlis Tomentosa** berichtet Francis Ransom. Die von Mr. Holmes an denselben zur Untersuchung übersandte Wurzel stammte aus Trinidad, wo dieselbe eine ähnliche Verwendung finden soll wie bei uns die echte Ipecacuanhawurzel. Schon dem äufseren Ansehen nach ist die Wurzel von Cephaëlis tomentosa von Ceph. Ipecac. total verschieden, sie entbehrt der Einschnürungen, besitzt dagegen schwache Längsfurchen. Die Rindenschicht ist sehr dünn und das ganze Innere besteht aus sehr harter, grauweifser Holzsubstanz.

Die Untersuchung ergab die Anwesenheit von Stärke und Glykose. Auch die Anwesenheit von Emetin konnte nachgewiesen werden; der

Emetingehalt ist jedoch sehr gering, aus 15 g der gepulverten Wurzel konnten nur 0,016 g Alkaloid abgeschieden werden. Eine Dosis von 3,6 g innerlich genommen brachte keine Wirkung hervor. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 953, p. 259.)*

Aus **Antirrhinum majus** wurde von Dr. Phipson ein Glykosid dargestellt und dessen Identität mit dem in den Samen von Rhinanthus hirsutus und Rhinanthus Crista-Galli vorkommenden Rhinantin festgestellt. Dasselbe soll in beträchtlicher Menge in den Blättern und Stengeln von Antirrhinum vorkommen; es kann daraus dargestellt werden durch mehrtägige Maceration mit kaltem Wasser, Filtration des Auszugs, Versetzung des Filtrats mit etwas Bleisubacetat, abermalige Filtration, Entfernung jedes Bleiüberschusses und Eindampfen der Flüssigkeit zur Syrupdicke. Nach einigen Tagen scheidet sich das Rhinantin in glänzenden, farblosen, rhombischen Krystallen aus; dieselben sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und haben einen eigentümlichen süfslich herben Geschmack. Beim Kochen der klaren wässerigen Lösung des Rhinantins mit einigen Tropfen Salzsäure tritt zunächst Braunfärbung ein, schliefslich wird die Lösung dunkel und undurchsichtig; es scheidet sich Rhinanthogen als reichlicher rötlich-brauner Niederschlag ab, während im Filtrat die gebildete Glykose nachgewiesen werden kann. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 953, p. 246.)*

Pilea pumila, eine unter dem Namen Clearweed und Richweed bekannte, von Kanada bis Florida verbreitete Urticacee, ist dadurch bemerkenswert, dafs in Amerika die frische Pflanze gegen die gefürchteten Ausschläge, die durch Berührung mit dem Giftsumach, Rhus Toxicodendon, entstehen, angewendet wird. Die zerquetschten Blätter werden entweder auf die affizierte Körperstelle gebunden oder dieselbe damit eingerieben.

F. R. Weiser hat die Pflanze analysiert, aus der alkoholischen Tinktur erhielt er nach dem Verdunsten ein Glykosid in Krystallen. Ein alkoholisches Extrakt der Pflanze wurde mit Wasser behandelt und der wässerige Auszug mit Chloroform ausgeschüttelt; nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb ein Rückstand, der nochmals in Wasser gelöst wurde. Nach dem Verdunsten des Wassers hinterblieb schliefslich ein stark nach Vanille riechender Körper, der weder Alkaloid- noch Glykosidreaktionen gab.

Eine andere amerikanische Pflanze, **Helianthemum canadense**, wurde von Wm. Crutcher einer Prüfung unterworfen. Dieselbe enthielt neben Stärke, Zucker und anderen weniger wichtigen Bestandteilen 10,8 Proz. Gerbsäure und ein Glykosid. Letzteres wurde aus einem wässerigen Auszuge des alkoholischen Extraktes mit Benzol ausgeschüttelt und blieb nach dem Verdunsten des Benzols in feinen Nadeln zurück, die jedoch nicht weiter untersucht wurden. *(Americ. Journ. of Pharm. Vol 60 No. 8, p. 390.)*

Mit den **Samen von Cassia Tora L.**, einer in ganz Indien häufig vorkommenden Leguminose, hat sich William Elborne näher befafst und deren Bestandteile erforscht. Von der Pflanze finden Wurzel und Blätter, besonders aber die Samen vielfache Verwendung als Heilmittel bei den verschiedensten Hautkrankheiten, letztere sind jedoch noch besonders als Färbemittel ihres gelben Farbstoffes wegen geschätzt.

Die Analyse der fein gepulverten Samen ergab einen Feuchtigkeitsgehalt von 27,2 Proz. sowie einen Aschengehalt von 8 Proz. Petroläther entzog den Samen 9,75 Proz. Fett. Die entfetteten Samen wurden dann mit Äther extrahiert, der ätherische Auszug war intensiv gelb gefärbt und hinterliefs nach dem Verdunsten 0,03 Proz. eines in Wasser unlöslichen gelben Körpers. Derselbe war löslich in Spiritus und mit blut-

roter Farbe in Kalilösung, aus welcher Lösung er durch Salzsäure als brauner Niederschlag wieder ausgefällt wurde. Seinem ganzen Verhalten nach zeigte der Körper grofse Ähnlichkeit mit Chrysophansäure, seine gröfsere Löslichkeit in Alkohol und Äther veranlafste jedoch Elborne, ihn als Emodin zu bezeichnen. Emodin ist bekanntlich ein der Chrysophansäure sehr nahe verwandter Körper, es ist Trioxymethylantrachinon, hat daher die Formel $C_{14}H_4(CH_3)\left\{\begin{matrix}O_2,\\(OH)_3,\end{matrix}\right.$ während die Chrysophansäure das Dioxychinon des Methylantracens darstellt.

Aufser Emodin wurde noch ein Körper gefunden, der sich zum Emodin gerade so verhält wie Chrysophan zur Chrysophansäure. Elborne nennt denselben „potential" Emodin, er wurde aus dem alkoholischen Auszug als rötlich-braune, in Wasser lösliche, in Äther unlösliche Substanz abgeschieden. Beim Kochen der wässerigen Lösung mit verdünnter Salzsäure wurde das sog. potential Emodin gespalten in Emodin und Glykose analog der Spaltung des Chrysophans in Chrysophansäure und Glykose. *(Pharm. Journ. Transact. III Ser. No. 952, p. 242.)*

Über die wahre Stammpflanze des Sternanis veröffentlicht E. M. Holmes, anschliefsend an eine von Sir Joseph Hooker in „the Botanical Magacine" gebrachte Abbildung und Beschreibung der Pflanze, einige bemerkenswerte Angaben. Einige Keimlinge der echten Pflanze wurden von Mr. C. Ford aus dem Hong Kong Bot. Gard. im Jahre 1883 nach Kew gebracht, dieselben kamen 1887 daselbst zur Blüte und hiernach hatte Hooker seine Zeichnung entworfen. Er nennt die Pflanze Illicium verum, dieselbe ist von Illicium anisatum verschieden und gehört in eine ganz andere Ordnung des Genus. Die Pflanze wird von Hooker folgendermafsen beschrieben. Illicium verum: foliis elliptico-lanceolatis v. oblanceolatis obtusis — v. obtuse acuminatis in petiolum brevem angustatis floribus axillaribus breviter pedunculatis globosis, perianthii foliolis ad 10 orbiculatis concavis coriaceis exterioribus majoribus ciliolatis intimis rubris staminibus ad 10 brevibus, filamento cum connectivo, in corpus carnosum subovoidem confluente, loculis adnatis parallelis subremotis oblongis, carpellis ad 8 stigmatibus brevibus vix recurvis carpellis maturis ad 8 cymbiformibus longiuscule rostratis.

Besonders bemerkenswert sind bei der Pflanze die einzelnen, achselständigen, kugelförmigen Blüten, die sich nicht vollständig öffnen, die konvex bleibenden Segmente und die 10 Staubgefäfse, die mit dem Konnektiv einen eiförmigen Körper bilden, und die einen halben Zoll langen gekrümmten Blütenstiele. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 946., p. 101.)*

Robert H. Davies berichtet in der B. Ph. Conf. über den **Alkaloidgehalt verschiedener Chinin-Eisencitratpräparate.** Derselbe hat den Alkaloidgehalt von 21 Proben bestimmt; 9 dieser Proben stammten von englischen Fabrikanten, 3 von ausländischen Fabrikanten, 8 wurden in verschiedenen Apotheken gekauft, während eine als Norm von R. H. Davies selbst hergestellt wurde. Bestimmt wurde der Alkaloidgehalt durch Abscheidung der krystallisierten Tartrate der Alkaloide, dieselben wurden bei 100° C. getrocknet und gewogen. Die Resultate der Analysen hat Davies tabellarisch zusammengestellt. Der Alkaloidgehalt bei dem selbstverfertigten Präparat betrug 15,75 Proz.

Die 9 von englischen Fabrikanten stammenden Präparate enthielten

1. = 16,20 Proz.	4. = 15,85 Proz.	7. = 12,99 Proz.
2. = 15,30 „	5. = 16,35 „	8. = 14,55 „
3. = 14,65 „	6. = 12,95 „	9. = 16,20 „

Von ausländischen Fabrikanten stammten nur 3 Proben, deren Alkaloidgehalt bedeutend geringer war, nämlich:

1. = 11,55 Proz. 2. = 11,42 Proz. 3. = 13,48 Proz.

Die 8 aus verschiedenen Apotheken entnommenen Proben zeigten in ihrem Alkaloidgehalt bedeutende Schwankungen, derselbe betrug:

1. = 15,53 Proz.	4. = 16,51 Proz.	7. = 13,20 Proz.
2. = 19,00 „	5. = 13,80 „	8. = 13,20 „
3. = 18,45 „	6. = 14,28 „	

Die englische Pharmacopœa gibt eine Vorschrift zur Darstellung des Chinin-Eisencitrats und verlangt einen Alkaloidgehalt von 16 Proz. Davies macht darauf aufmerksam, dafs nach dieser Vorschrift ein Präparat mit 16 Proz. Alkaloidgehalt nicht erhalten werden kann und schlägt vor, den Alkaloidgehalt auf 15 Proz. zu reduzieren. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 953, p. 259.)* *J. Sch.*

C. Bücherschau.

Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie etc. von Dr. W. Behrens. Braunschweig, bei H. Bruhn. Bd. V, Heft 3.

Das dritte Heft dieser wiederholt besprochenen Zeitschrift bringt verschiedene Originalartikel mikroskopisch-technischen Inhalts und einen Aufsatz von Griesbach: „Theoretisches über mikroskopische Färberei“. Griesbach vertritt die chemische Hypothese der Färbung, nach welcher die Farbstoffe mit dem Färbesubstrat in chemische Wechselwirkung treten und selbst chemische Veränderungen in der Zusammensetzung erfahren können. Es ist ja bekannt, dafs durch die einfache Tinktion eines tierischen oder pflanzlichen Gewebes die verschiedenen Zellelemente sich verschieden färben, z. B. Färbungen mit Sassenin, Jodgrün, Methylenblau etc. Man würde von Verbindungen der Zellmembran, des Zellkernes, der Intercellularsubstanz, des Fettes u. s. w. mit den Farbstoffkomponenten reden können und chemisch diesen Vorgang etwa so ausdrücken:

Nuellin + Salzsäure, Rosanilin = Nuellin, Rosanilin + Salzsäure.

Dafs die Salzsäure nicht frei wird, wie die praktischen Versuche beweisen, erklärt Griesbach durch eine Verbindung derselben mit vorhandenen Basen in den Geweben oder mit Salzen, die zerlegt werden.

Die kleineren Mitteilungen bringen:

Ein Ohrenfettmikroskop. — Das Okular bei mikrophotographischen Arbeiten. — Ein Dampftrichter mit Abd. — Einfache Vorrichtung, die Temperatur im Paraffinbade konstant zu erhalten. — Über Kongorot. — Über gereinigten Styraxbalsam u. s. w.

Schliefslich bringt das Heft eine reiche Fülle Referate und Besprechungen aus allen Ländern, denen sich der Neue Litteratur-Nachweis anschliefst. Auf diese Abschnitte dürfte speziell aufmerksam gemacht werden, da eine ziemlich vollständige Übersicht der einschlägigen Arbeiten gegeben ist. *M.*

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

1888. Dezember.[1]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XV. Jahrgang, Bd. 226, Hft. 23. (3. Reihe, Bd. 26, Hft. 23.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin.

Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

Inhalt:

A. Originalmitteilungen.

Seite

E. Reichardt, Untersuchung und Begutachtung von Trinkwasser 1049

B. Monatsbericht.

Seite

Stein, Zur Bereitung von Aqua chlorata 1084

Jahns, Arsenhaltiges Glycerin 1084

H. Andres, Hydrargyrum carbolicum 1084

J. Kranzfeld, Hydrargyrum salicylicum 1085

C. Schwarz, Hydroxylamin als Arzeneimittel 1085

R. Jacksch, Jodoform mit Creolin 1086

v. Mering, Lipanin u. Leberthran 1086

G. Becker, Mel depuratum . 1087

H. Hager, Zur Prüfung der ätherischen Öle auf Weingeistgehalt 1088

Verfälschung von Vanillin . . . 1088

G. Vulpius, Über Vaselin . . 1088

Prof. V. C. Vaughan, Über die Anwesenheit von Tyrotoxykon im giftigen Eis und in giftiger Milch und seine wahrscheinliche Beziehung zur Cholera-Infektion 1089

Seite

Brown-Séquard, Über die Giftigkeit der exhalierten Luft 1089

Tisné, Ein Fall von Chromsäurevergiftung bei Applikation der Chromsäure auf Zahnfleisch 1089

R. J. Petri, Eine neue Methode, Bakterien und Pilzsporen in der Luft nachzuweisen und zu zählen. . . . 1089

E. Laplace, Desinfektionsmittel 1090

Gawalowski, Bleihaltiges Sodawasser 1090

S. E. Krupin, Desinfektion von Wohnräumen 1090

Dr. Irving u. Dr. Martin, Extract. fluid. Cascarae Sagradae 1091

Mich. Conzoy, Über Verfälschungen des Schweineschmalzes mit Baumwollsamenöl 1091

Mr. Halliburton, Über Koagulation des Blutes 1091

C. Bücherschau.

Seite

Der Stafsfurt-Magdeburger Laugenkanal. Eine Denkschrift von Dr. K. Kraut, Geh. Regierungsrat und Professor der Chemie, und W. Launhardt, Geh. Regierungsrat und Professor der Ingenieurwissenschaften a. d. Kgl. Techn. Hochschule z. Hannover 1092

Ausgegeben den 15. Dezember.

Seite

Universal-Pharmakopöe von Dr. Bruno Hirsch 1094
Beiträge zur Konstitution des Scopoletins. Von Dr. Djuntaro Takahashi. Separatabdruck aus den Mitteilungen der med. Fakultät der kaiserl. japan. Universität Tokio 1094
Von den „natürlichen Pflanzenfamilien nebst ihren Gattungen und wichtigeren Arten" der Herren Prof. A. Engler u. K. Prantl 1094
Gaea, Natur und Leben. Centralorgan zur Verbreitung naturwissenschaftlicher und geographischer Kenntnisse, herausgegeben von Dr. Herm. J. Klein-Leipzig und E. H. Mayer 1095
Jahrbuch für Photographie u. Reproduktionstechnik f. d. Jahr 1889. Unter Mitwirkung hervorragender Fachmänner herausgegeben von Prof. Dr. Joseph Maria Eder. Docent an der techn. Hochschule in Wien 1096

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 ℳ

Anzeigen.

Filtrirpapier [*]

vorzügl. Qualität offerirt billigst und stehen Muster zu Diensten

Georg Wenderoth, Cassel.

Bach & Riedel,

BERLIN S., Alexandrinenstr. 57.

Emailleschmelzerei u. Schriftmalerei.

FABRIK und LAGER

pharmaceut., chemischer, physikalischer Apparate, Geräthschaften u. Gefässe.

Vollständige Einrichtungen für Apotheken u. Laboratorien.

Ergänzung einzelner Standgefässe nach Muster. [27]

Medicinglas in sauberer Arbeit.

Reelle Bedienung. — Solide Preise.

ARCHIV DER PHARMACIE.

26. Band, 23. Heft.

A. Originalmitteilungen.

Untersuchung und Begutachtung von Trinkwasser.

Von E. Reichardt in Jena.

Die allgemein als dringendstes Bedürfnis erkannten Wasserleitungen für länger bewohnte Orte haben der Untersuchung und Begutachtung des Trinkwassers eine um so gröfsere Bedeutung verliehen, aber auch die Prüfungen haben in Methode und Beurteilung Änderungen erfahren den früher hier gehegten Anschauungen gegenüber, und nicht wenig hat die erst neu hinzugetretene bakteriologische Untersuchung das Gesichtsfeld erweitert, so dafs es wohl zeitgemäfs sein dürfte, diese jetzige Lage zu besprechen.

Vor allem ist es notwendig, diejenigen Grundlagen festzustellen, welche der Beurteilung mafsgebend sein sollen, und hierbei zeigt sich alsbald grofser Widerspruch in den ersten Anfängen.

Es ist bekannt, dafs man früher jedes klare, farb-, geruch- und geschmacklose Wasser als geeignet für den Genufs bezeichnete, bis man endlich erkannte, dafs diese äufserlichen Kennzeichen in keiner Weise Sicherheit gewährten; zweifellos konnte man die Verbreitung ansteckender Krankheiten auf Brunnenwasser, namentlich stehender oder sogenannter Pumpbrunnen, zurückführen, deren äufserliche Beschaffenheit in keiner Weise etwas besonderes ergab. Kochen beseitigte diese nachteilige Wirkung und bald war die mikroskopische Forschung im Stande, dem unbewaffneten Auge unsichtbare Organismen, Bakterien u. s. w. nachzuweisen, wodurch eine zweite, gleich wichtige, unter den betreffenden Verhältnissen sogar wichtigste und entscheidende Untersuchungsweise erkannt wurde. Vor allem waren es die bahnbrechenden Untersuchungsweisen von Koch, welche lehrten, diese niedrigsten Organismen zu trennen, weiter zu vermehren und durch Tierversuche deren Wirkung

zweifellos festzustellen. Die chemische Untersuchung hat bei diesen mikroskopischen Arbeiten noch wenig oder gar nicht eingreifen können.

Früher als man diese mikroskopische Untersuchung erkannte, war man schon vom Standpunkte der Gesundheitspflege darauf eingegangen, entsprechend den alten Leitungen der Römer von oft weit entlegenen Quellen in bewohnte Orte, Quellen zu suchen, und der Brüsseler wie Wiener Kongreſs bezeichneten reines Quellwasser als das allein zur Versorgung geeignete für den Gebrauch als Genuſswasser. Dieser Gesichtspunkt legt in erster Linie Wert auf reines Wasser, entsprechend den Forderungen für jedes Nahrungsmittel, wie für reines Brot, reine Butter, reinen Wein u. s. w. Der chemischen Untersuchung fiel hierbei die wichtige Aufgabe zu, die Reinheit festzustellen, gleichviel ob die etwa hinzutretenden Verunreinigungen eine gesundheitsnachteilige Wirkung äuſserten oder nicht, genau so wie bei jedem anderen Nahrungsmittel. Wir verlangen reine Butter und bestrafen jede Verunreinigung derselben, gleichviel ob gesundheitsschädlich oder nicht, bestrafen sogar den Zusatz von völlig gleichwerten Nahrungsstoffen an anderem Fett und suchen möglichst genaue Methoden der chemischen Untersuchungen. Der Zusatz anderer Weine, z. B. Apfelwein, Stachel- oder Johannisbeerwein zu Traubenwein, ist ebenso strafbar und noch heute ist es bei uns unentschieden, ob eine wesentliche Verbesserung weniger guter Jahrgänge des Weines durch Gallisieren zu gestatten sei oder nicht oder besonderer Bezeichnung bedürfe, während andere Weinländer längst diese unbedingte Aufbesserung gestattet haben. Wir verurteilen bei Roggenbrot den Zusatz von Gerstenmehl oder anderer Mehle überhaupt, verfolgen demnach die gewiſs richtige Förderung möglichster Reinheit, entsprechend der gebotenen Bezeichnung, vorläufig ohne jede Rücksichtnahme, ob gesundheitsschädlich oder nicht, sondern verlangen diese Reinheit nur deshalb, um jede andere ungehörige Beimischung auszuschlieſsen.

Von dieser sachverständigen Forderung ausgehend, wurden die gleichen Grade der Reinheit des Trinkwassers verlangt und alsbald erkannt, daſs nur die Aufsuchung reiner Quellen, dem waltenden Gebirge entsprechend, diese Sicherheit gewähren könnte, bei denen die gewaltigen Reinigungsmassen der Gebirge oder groſser Flächen Erde alles äuſserlich Verunreinigende entfernen und zerstören, um endlich Quellen zu liefern, welche nur das enthalten, was das Gebirge selbst zur Lösung abgab. Auch hier finden sich häufig genug Quellwasser, welche für Genuſs

und Gewerbe unbrauchbar sind, z. B. Salzquellen, Gypsquellen, eisenhaltige u. s. w., welche einzelnen Schichten Bestandteile entnehmen und wohl zu Heilzwecken dienen können, nicht aber als Nahrungsmittel.

Dies aufzuklären und zu beweisen ist Aufgabe der chemischen Unsersuchung.

Das Wasser der Wasserleitung in Jena enthält, entsprechend dem Kalkgebirge, in 100 000 Teilen:

Abdampf-rückstand	Organ. Substanz	Salpeter-säure	Chlor	Schwefel-säure	Kalk	Talkerde	Härte
35,5	0,21	Spur	0,94	1,44	14,12	1,87	16,7.

Gypsquelle desselben Gebirges:

Abdampf-rückstand	Organ. Substanz	Salpeter-säure	Chlor	Schwefel-säure	Kalk	Talkerde	Härte
99,0	1,48	Spur	Spur	23,77	24,60	7,88	35,2.

Beide Quellwasser sind klar, farb-, geruch- und geschmacklos, so gut wie frei von Keimen niedrigster Organismen; und dennoch ist die eine, demselben Gebirge sehr stark entspringende Quelle völlig unbrauchbar für Genufs und Gewerbe. Derartige Fälle sind leicht in gröfster Zahl zu liefern und finden sich, in der einen oder anderen Art unterschieden, überall, so dafs in erster Linie nur die chemische Untersuchung die entscheidenden Beweisgründe bringen kann.

Während hier der Kalk als unschwer löslich in gröfserer Menge auftreten mufs, sinkt derselbe alsbald zurück, sobald es sich um weniger kalkführende Gebirge handelt oder um solche, welche die Kalkmengen gebunden enthalten, z. B. als Silicat in den älteren und ältesten Gebilden. Zwei Quellen des Granitgebirges enthalten in 100 000 Teilen:

Abdampf-rückstand	Organ. Substanz	Salpeter-säure	Chlor	Schwefel-säure	Kalk	Talkerde	Härte
2,50	0,20	0	0	0,34	0,56	0,18	0,81
2,50	0,80	0	0	0,34	0,56	0,18	0,81.

Beide Quellen zeigen in guter Übereinstimmung den Grad der Quellwasser des Granitgebirges.

Thonschiefergebirge

(noch ungefafste Quelle.)

Abdampf-rückstand	Organ. Substanz	Salpeter-säure	Chlor	Schwefel-säure	Kalk	Talkerde	Härte
20,0	Spur	0	0,25	1,71	5,04	1,80	7,56.

Andere Quelle

(unterhalb eines Dorfes zu Tage tretend, noch ungefaſst).

Abdampf-rückstand	Organ. Substanz	Salpeter-säure	Chlor	Schwefel-säure	Kalk	Talkerde	Härte
40,0	11,6	2,16	7,66	7,91	3,36	2,34	6,6.

Hier treten Chlor, Schwefelsäure, organische Substanz, Salpetersäure in Mengen auf, welche durch den Vergleich mit der nicht entfernt davon gelegenen reinen Quelle auf das deutlichste den Einfluſs der Abfälle des überliegenden Dorfes erkennen lassen. Dieser Befund berechtigt dazu, die letztere Quelle als verunreinigt alsbald für den Genuſs zu verwerfen oder bessere Fassung, vielleicht noch über dem Dorfe, zu veranlassen, worauf dann die chemische Untersuchung von neuem zu beweisen hat, ob der zu erlangende Grad der Reinheit thatsächlich erreicht wurde. Für alle diese Fälle ist es von gröſster Bedeutung, naheliegende Quellen zu suchen und in Vergleich zu stellen.

Das Kalkgebirge enthält meistens mehr Chloride, sehr häufig Chlorcalcium oder Chlorkalium, seltener in den verhältnismäſsig geringen Mengen der eigentlichen Kalksteine Chlornatrium. Diese Beimischung zeigt sich denn auch oft in den Quellen.

Eine sonst reine, ziemlich stark zu Tage tretende Quelle des Kalkgebirges, welche im Thale entfernt von Wohnungen auslief, ergab ungefaſst in 100 000 Teilen:

Abdampf-rückstand	Organ. Substanz	Salpeter-säure	Chlor	Schwefel-säure	Kalk	Talkerde	Härte
54,00	1,33	0	2,31	7,06	16,26	6,32	25,1.

Eine zweite Quelle, über den dortigen Fluſs gelegen, ergab:

Chlor	Schwefel-säure	Kalk	Talkerde
226,0	22,76	19,36	8,27.

Eine dritte Quelle am Abhange des Thüringer Waldes, im Thale aus dolomitischen Gebirge zu Tage tretend, ergab:

Abdampf-rückstand	Organ. Substanz	Salpeter-säure	Chlor	Schwefel-säure	Kalk	Talkerde	Härte
472,0	1,77	0	7,99	213,0	73,30	75,30	178,8

Die ersten beiden Quellen liegen in der Entfernung von wenigen tausend Schritt von einander, die zweite derselben ist schon eine dünne Salzquelle, welche als Heilmittel Verwendung findet, die erste derselben enthält aber auch schon etwas mehr Chlor und Schwefelsäure, als reine Quellen des Kalkgebirges zu enthalten pflegen; unter diesen Verhält-

nissen dürften diese Mengen schon auf Einflufs des salzführenden Gebirges hinzeigen und bei etwaiger weiterer Bohrung die Aufmerksamkeit erregen. Die dritte Quelle endlich, der Lage nach von den ersten beiden viele Meilen entfernt, gehört zu den Quellen des Salzgebirges, wie sie um den Thüringer Wald herum vorkommen, und führt namentlich schwefelsaure Magnesia. In der Entfernung von etwa einer Stunde finden sich völlig reine Quellen des ältesten Gebirges. Diese Entscheidung über die Mischung der Quellen ist Aufgabe der chemischen Untersuchung und kann nicht umfangreich genug aufgefafst werden; sobald nicht genügende entsprechende Reinheit gefunden wurde, sind die Prüfungen auf entferntere Vorkommen zu lenken, um ein möglichst klares Urteil zu erlangen.

Die frühere Sitte, jede Wasseruntersuchung auf alle möglichen Bestandteile zu erstrecken und diese dann, meist nach sehr willkürlichen Grundlagen, auf Salze zu berechnen, mufste hier schon aus dem Grunde der Vereinfachung der Arbeit aufgegeben werden und bleibt jetzt beschränkt auf besondere wichtige Fälle, namentlich Quellen für Heilzwecke u. s. w., jedoch war auf der anderen Seite auch zu vermeiden, eine zu grofse Vereinfachung herbeizuführen, welche leicht zu ebenso einseitigen Schlufsfolgerungen Anlafs geben würde.

Die ersten Beschlüsse über Wasserversorgung der Städte führten die betreffenden Verhandlungen der Kommissionen zu Brüssel und Wien (Seite 4 meiner Grundlagen zur Beurteilung des Trinkwassers. Halle 1880. 4. Auflage) zu der Forderung des Quellwassers als des allein zu verwendenden, natürlich ebenfalls in entsprechendem Grade der Reinheit. Die Verschiedenheit in den Quellen selbst mögen obige wenige Beispiele erweisen und um nun diesen Forderungen der Reinheit Ausdruck zu verleihen, wurden schon damals bestimmte Grenzen ausgesprochen, genau so wie wir dieselben feststellen für die Reinheit und Verwendbarkeit anderer Nahrungsmittel. So sollen Mehl und Brot nicht mehr wie 1 bis 2 Proz. Asche enthalten, die Butter nur eine begrenzte Zahl von Salz, von Wasser, der Wein ein bestimmtes Verhältnis von Glycerin und Alkohol, von Extrakt und Asche u. s. w. Diese Grenzzahlen sind keineswegs Grenzsteine, bei denen die strafende Wache der unerlaubten Überschreitung zur Seite steht, sondern dieselben sollen dem untersuchenden Fachmanne Anhalt gewähren für weitere Prüfung der Lage, der Mischung, ihn darauf besonders aufmerksam machen. Findet sich zu wenig oder zu viel Asche im Mehl und Brot, so bedarf dies weiterer

Untersuchung und Prüfung und kein Fachmann dürfte über die Bedeutung solcher Anhaltspunkte in Zweifel sein, sondern dieselben als brauchbarste Kennzeichen betrachten. Enthält der Wein mehr oder weniger Extrakt oder Alkohol oder Glycerin, so ist damit keineswegs das Urteil gesprochen, sondern die Anregung gegeben, genauere und weitergehende Prüfungen zur möglichen Aufklärung, wie Be- und Verurteilung, zu suchen.

So wurde alsbald von der Wiener Kommission genau ausgesprochen, auch für das Trinkwasser einige Grenzen festzustellen, wie z. B.: der Gehalt an Kalk und Talkerde (deutsche Härtegrade, Talkerde auf Kalk berechnet, siehe Grundlagen zur Beurteilung des Trinkwassers) soll nicht mehr als 18 in 100 000 Teilen Wasser betragen, ferner die Menge der Salpetersäure nicht 0,4 übersteigen, oder die Menge der in Wasser löslichen Alkalisalze des Glührückstandes soll nur einen sehr kleinen Teil desselben betragen. Es versteht sich von selbst, dafs diese Zahlen sich nur auf Quellwasser beziehen, da diese Verhandlungen anderes Wasser aus noch später zu besprechenden Gründen verwerfen, d. h. für die Benutzung als Trink- und Genufswasser.

Diese annähernden Grenzzahlen nehmen noch keine Rücksicht auf den eigentlichen Ursprung der Quellen, auf die Gebirge, denen sie entspringen. Dies erforderte zunächst die Untersuchung von Quellen der hauptsächlichsten Gebirgsarten, deren Feststellung von mir versucht wurde und so zu namhaften Erweiterungen führte; jedoch wird es vorher notwendig, festzustellen, auf was diese Untersuchungen sich erstrecken sollen und müssen. Die Aufgabe ist zweifacher Gestalt: einmal sollen Mengenverhältnisse, womöglich, festgestellt werden, welche die Reinheit der Quellen der verschiedenen Gebirge erkennen lassen, und sodann Grundlagen gesucht werden, um etwaige Verunreinigungen zu erkennen.

Die schon mehrfach erwähnten Kommissionsverhandlungen nehmen auf Abdampfrückstand, lösliche Alkalisalze, Kalk (eingeschloss. MgO) und auf Salpetersäure Rücksicht und verlangen dann verschiedene äufsere Merkmale der gleichbleibenden Beschaffenheit. Notwendigerweise mufsten auch schon bei der Feststellung annähernder Grenzzahlen diejenigen Schwankungen angedeutet werden, welche durch den verschiedenen Ursprung reinster Quellen veranlafst werden.

Deshalb wurde die Grenzzahl für Abdampfrückstand auf 10 bis 50 gestellt; sind andere Mengen gefunden worden, so sind dieselben mit dem herrschenden Gebirge und dem dortigen Vorkommen

von Quellwasser zu vergleichen, finden sie hierbei keine Aufklärung, so ist auf fliefsendes oder Grundwasser Rücksicht zu nehmen und dahingehend die Prüfung der Beurteilung zu stellen.

Als organische Substanz wird bekanntlich das bezeichnet, was durch übermangansaures Kali in saurer Lösung sich als leicht zerstörbar zeigt. Gröfsere Mengen so leicht zersetzbarer Stoffe sind jedenfalls auch nicht als entsprechend anzusehen.

Pettenkofer nahm als Grenzzahl 5 in 100 000 Teilen Wasser an, diese Zahl ist viel zu hoch gegriffen, reine und namentlich gut gefafste Quellen enthalten kaum 1 Teil, weshalb ich diese Zahl aussprach. Gröfsere Mengen geben Anlafs, die Fassung zu prüfen und verlieren sich meistens bei sachverständiger Besserung und Aufsuchung der Quellen.

Der von Anfang an eingeführte Ausdruck organische Substanz hat sich eingebürgert und ist deshalb vorzuziehen. Jeder Sachverständige kann sich auf bekannter Grundlage die Menge des verbrauchten Kaliumpermanganats oder des Sauerstoffs leicht berechnen; der Ausspruch im Gutachten sollte jedoch ein möglichst gleichmäfsiger, dem Laien zusagender sein und bleiben, denn die Gutachten werden doch meist für Gemeinde- oder staatliche Behörden gestellt. Dafs sich diese Leute ebensowenig Kaliumpermanganat vorstellen können wie aktiven oder verbrauchten Sauerstoff, ist klar. Der Ausdruck organische Substanz hat auch nun den einmal eingebürgerten Gebrauch für sich.

Ebenso ist es mit den Zahlen. Die schon mehrfach herangezogenen Kommissionen bezogen die gegebenen Zahlen namentlich auf 100 000 Teile, bei Mineralquellen wird des gröfseren Gehaltes wegen die Zahl 10 000 gewählt und vielleicht nebendem auch das Liter. Die Zahl 100 000 Teile hat bei den Quellwassern und den damit in Vergleich zu stellenden das für sich, dafs sie die Bestandteile entweder in ganzen Zahlen oder kleinen Bruchteilen wiedergibt, will jemand sie auf 1 Million Teile beziehen, so genügt ja die Vorstellung der Dezimalstelle um 1. Für nicht angebracht halte ich aber die Angabe nach Litern und Milligrammen; wie oft haben die Behörden noch nachträglich gefragt, wie viel wohl ein Milligramm sei, dieser Begriff liegt dem Laien fern und daher sollte stets der Ausdruck Teile, als gleichwerte Gröfsen, gebraucht werden.

Wenn auch die organische Substanz in gröfserer Menge unbedingt auf Abfälle pflanzlicher oder tierischer Natur zeigt, auf Zwischenstufen der allgemeinen Zersetzung dieser Stoffe, so hat man wohl mit Recht

den Abfallstoffen tierischen Ursprungs noch gröſsere Aufmerksamkeit zugewendet, da diese alsbald in Fäulnis übergehen und ebenso mannigfache anderweitige Umsetzungen bewirken. — Die erste, einfache Stickstoffverbindung, welche hierbei entsteht, ist das Ammoniak, welches demnach zunächst die Fäulnis stickstoffhaltiger Verbindungen anzeigt; dasselbe oxydiert sich sehr bald zu salpetriger und Salpetersäure, so daſs namentlich die letztere als bleibende Zersetzungsstufe der stickstoffhaltigen organischen Substanzen Wert erhält. Nach neuen und neuesten Untersuchungen werden ebenso salpetrige oder Salpetersäure rasch in Ammoniak zurückgeführt, und letzteres wieder umgekehrt oxydiert unter Mitwirkung niedrigster Organismen. Ebenso finden wir auch Ammoniak wie Salpetersäure als Bestandteil des lockeren Bodens, selbst der Gesteine, jedoch hier in so geringer Menge, daſs sie kaum noch nachweisbar sind oder nur in sehr groſsen Massen der Träger der Menge nach bestimmt werden können. Es ist bekannt, daſs Alkalien, auch Kalk und Magnesia, die Bildung der Salpetersäure unter bestimmten Bedingungen — genügende Wärme und Feuchtigkeit, sowie Zutritt der Luft — besonders begünstigen, weshalb Quellwasser aus Kalkgebirge mehr Salpetersäure zu enthalten pflegt als andere Quellen. Die Menge der so erzeugten Salpetersäure ist jedoch äuſserst gering; bei der groſsen Zahl von Untersuchungen hiesiger Quellen des Kalkgebirges fanden sich in 100 000 Teilen Quellwasser nur 0,0275 Teile Salpetersäure, während die Wiener Kommission 0,4 als Grenze bezeichnet. Das Auffinden gröſserer Mengen von Salpetersäure berechtigt daher stets zu dem Schlusse, sie als herrührend von stickstoffhaltenden organischen Verbindungen zu bezeichnen, von tierischen Abfallstoffen sie abzuleiten.

Ammoniak ist unmittelbares Ergebnis der Fäulnis und salpetrige Säure das Kennzeichen von eintretender, aber noch nicht beendeter Oxydation zu Salpetersäure.

Mit Recht hat man deshalb diesen Stickstoffverbindungen gröſste Aufmerksamkeit gewidmet und bestimmt sogar neben dem Ammoniak denjenigen Stickstoff, welcher noch in organischer Verbindung vorhanden sein könnte, Untersuchungen, welche bei reinem Quellwasser stets verneinend ausfallen, da die groſsen Massen Erde und Gebirge, die zur Bildung und Speisung von Quellen dienen, diese Verbindungen zurückhalten oder in den oberen Schichten alsbald wieder Verwertung als Pflanzennahrung stattfindet.

Verglichen mit den so vielfachen Ergebnissen von Untersuchungen reiner Quellen ist die sogenannte Grenzzahl der Salpetersäure 0,4 in 100 000 Teilen Wasser (4 Teile für 1 Million) hoch zu nennen und jedenfalls Aufklärung zu suchen, wenn dieselbe überschritten wird.

Ammoniak und salpetrige Säure habe ich in zu Tage tretendem Quellwasser noch nie gefunden oder deren Anwesenheit stets auf örtliche Zuflüsse zurückführen können.

Aus den Abfallstoffen, namentlich tierischer Natur, dem Urin, gelangen in den Boden eine gröfsere Menge Alkalisalze, welche bald in der Form von Nitraten, Sulfaten oder Chloriden gefunden werden, demnach schon durch die gröfsere Menge dieser Säuren erkannt werden können, weshalb zur Vereinfachung der Untersuchung zunächst nur diese der Menge nach bestimmt werden.

Die Untersuchung reiner Quellen ergibt an Salpetersäure nur Spuren, das Chlor findet sich ebenfalls nur in geringer Menge (0,2 bis 0,8), die Schwefelsäure schwankt mehr und namentlich in dem leicht gypsführenden Kalkgebirge, weshalb die sogenannten Grenzzahlen zwischen 0,2 bis 6,3 schwanken; die letztere Zahl entspricht einer hier seit langer Zeit im Gebrauche befindlichen Quelle, welche für Genufs und Gewerbe verwendet wird. Gröfsere Mengen von Sulfaten der Alkalien oder alkalischen Erden werden meist nicht vertragen und sind schon als bleibend hart zu bezeichnen, wenn Kalk- und Magnesiasalze vorhanden sind.

Werden demnach diese Grenzen überschritten, so ist die Ursache zu ermitteln. In einigen Gebirgsformen findet sich mehr Chlor, alsdann nicht im mindesten zu beanstanden, während sonst der Ursprung auf andere Zuflüsse zurückzuführen sein würde. Das Chlor als Chlornatrium in Rechnung zu stellen, entspricht nicht dem thatsächlichen Vorkommen. Es findet sich gewöhnlich Chlormagnesium, auch Chlorcalcium und Chlorkalium; der allen gemeinsame Stoff ist das Chlor, dessen Menge diese Vorkommnisse sämtlich umfafst.

Dem Chlor allein eine gröfsere Bedeutung beizumessen, entspricht ebensowenig den thatsächlichen Verhältnissen. Je nachdem die Mischungen des Bodens arm sind an dem einen oder anderen Bestandteil, werden andere Umsetzungen und Bindungen erfolgen.

Obgleich die Abfallstoffe der Tiere stets reichlich Phosphate enthalten, findet man in den gewöhnlich zur Unsersuchung gelangenden

Mengen Wasser nichts davon, weil die Phosphorsäure mit Eisenoxyd oder Kalk oder Talkerde in Wasser schwerlösliche oder unlösliche Verbindungen erzeugt und so in der festen Erde oder den Ablagerungen der Brunnen nachgewiesen werden kann. Eine sehr allgemein sich erzeugende Verbindung der Phosphorsäure ist der Apatit oder erdige Phosphorit, welcher gleichfalls Chlor als Chlorcalcium unlöslich bindet und so zum Schwinden desselben Anlafs giebt.

Kieselsäure zu bestimmen, liegt kein Grund vor, die Menge derselben hängt von ganz anderen Verhältnissen ab, als sie hier bei der Beurteilung des Trinkwassers von Einflufs sein können, eine eigentümliche Wirkung desselben in gesundheitlicher Beziehung ist ebensowenig bekannt.

Abgesehen von kleineren oder gröfseren Mengen Eisen, welche zuweilen vorkommen und dann stets zu ermitteln sind, aber ebenso als aufsergewöhnlich bezeichnet werden können, ist die Bestimmung des Kalkes und der Talkerde geboten, da dieselben die sogenannte Härte des Wassers bedingen und gemäfs den Gebirgsmassen in äufserst verschiedener Menge gefunden werden. Zu harte Wasser werden nicht gut vertragen und daher hat schon die Wasserkommission die Gesamtmenge des Kalkes auf höchstens 18 Teile für 100 000 Teile Wasser festgestellt. Diese hohe Zahl findet sich bei natürlich reinen Quellen nur im Kalkgebiete, wird sogar hier im dolomitischen Gebirge durch Steigerung der Magnesia zuweilen überschritten (bis 26). Selbstverständlich gewinnen Kalk und Magnesia erst die eigentliche Bedeutung durch die vorhandenen Säuren; sind die letzteren in den gewöhnlichen geringen Mengen vorhanden, so finden sich die weiteren Mengen von Kalk und Magnesia als kohlensaure Verbindungen, welche bei dem Kochen des Wassers abgeschieden werden und dann unter Umständen sehr weiches — kalk- und magnesiaarmes — Wasser ergeben, in vielfacher Beziehung von gröfstem Werte.

Die in Deutschland angenommenen, oder vielmehr als deutsche bezeichneten, Härtegrade beziehen sich auf 1 Teil Kalk (CaO) in 100 000 Teilen Wasser, wobei die Magnesia stets auf äquivalente Menge Kalk umgerechnet und zu letzterem zugezählt wird. Die Härte des Wassers wird durch diese beiden alkalischen Erden im Quell-, Brunnen- oder Flufswasser u. s. w. bewirkt; scheiden sich nun bei dem Kochen des Wassers die Carbonate aus, so bleiben etwa vorhandene Sulfate, Chloride und Nitrate von Kalk und Magnesia gelöst und bedingen dann die sogenannte bleibende Härte. Beide beziehen sich aber auf die

Gegenwart von CaO und MgO und erhalten, nach Umrechnung, durch den ersteren den richtigen Ausdruck. Falsch ist es demgemäfs, die Härte auf kohlensauren Kalk zu beziehen — englische und französische Härtegrade —, da weder die Gesamthärte, noch die bleibende, auf Carbonaten oder nur auf diesen beruhen. Dennoch findet man sogar in Deutschland vielfach den Gebrauch der fremdländischen Härtegrade verzeichnet, so unrichtig die Annahme derselben und die weitere Berechnung auf willkürliche Gröfsen ist.

Die Bestimmung von Kalk und Magnesia gemeinsam als Härte durch Seifenlösung ist möglichst zu vermeiden, da die Ungenauigkeit bekannt ist und mit der Steigerung der Magnesia wesentlich erhöht wird. Obgleich die hier beleuchtete Untersuchung von Trinkwasser auf eine wesentliche Vereinfachung gegen früher hinausgeht, so ist und bleibt es Forderung, für die Bestimmungsweise der einzelnen Bestandteile möglichst genaue Methoden zu befolgen, da die Schlufsfolgerungen, z. B. bei Verwendung des Wassers als Genufswasser, zu wichtig sind. Über die Methoden habe ich in meinem schon oben berührten Werke „Grundlagen zur Beurteilung des Trinkwassers“ mich genügend ausgesprochen und verweise auf dieses. Methoden mit bekannten Fehlern behaftet sollten hier nie in Anwendung gelangen, sie mögen so schnell wie möglich ausgeführt werden können, dies darf nicht entscheiden, sondern nur die Genauigkeit der Bestimmung selbst. So ist unter allen Umständen vorzuziehen, die Salpetersäure als Ammoniak oder Stickoxyd zu ermitteln und nicht mit Indigolösung u. s. w., gerade bei einem für die Beurteilung der Sachlage so wichtigen Bestandteile.

Die sogenannten Grenzzahlen beziehen sich demnach auf Quellwasser und bilden die Grundlage für wissenschaftliche Beurteilung im Vergleiche der Quellen mit dem Ursprungsgebirge. Die allgemeinen Grenzzahlen erhalten durch die Untersuchungen der Quellen der einzelnen Gebirge die notwendige Ergänzung und gestatten, jedes so entspringende Quellwasser dem Ursprunge nach festzustellen und den Reinheitsgrad zu bestimmen.

Quelle, Pumpbrunnen, Grundwasser, Flufswasser.

Die verschiedenen Verhandlungen im Gebiete der Gesundheitspflege schlossen sich von Anfang an den Forderungen der Wiener Kommission nach Quellwasser von bestimmter Reinheit an, erst später traten Meinungs-

verschiedenheiten auf, welche sich namentlich darauf gründeten, dafs gleichzeitig zu erstreben sei, das Bedürfnis der Gewerbe, der Reinigung der Strafsen u. s. w. zu decken, wodurch weit gröfsere Massen Wasser in Anspruch genommen werden müssen; um so schwieriger, je gröfser der Ort, je gröfser die Entwickelung der Industrie sich zeigte.

Endlich wurde hervorgehoben, dafs diese Grenzzahlen ohne Bedeutung seien für das Flachland, wo sich derartige reine Quellen nicht zeigten, und so wurden die strengen ersten Forderungen mehr und mehr gemäfsigt, bei Seite geschoben oder gänzlich örtlichen Verhältnissen angepafst. Man betrachtete ferner Grundwasser und Quellwasser als gleichbedeutend und stellte die Massenfrage als erste und wichtigste hin, von Seiten einiger Techniker wurde sogar so weit gegriffen, dafs man dem Hygieniker chemischer Seite das Verständnis der Sachlage absprach! Anstatt gemeinsam zu wirken, kämpften die Sachverständigen, von ganz verschiedenen Gesichtspunkten ausgehend, gegeneinander.

Unrichtig ist es zunächst, dafs im Flachlande die Quellen weniger rein und häufig seien, sie fliefsen nur nicht so häufig zu Tage und müssen oft gesucht werden, geht man aber dem Ursprunge der Bäche nach, so wird man alsbald Quellen ausfindig machen können, welche je nach der äufseren Umgebung oder nach genügendem Abschlufs derselben durch tiefere Fassung denselben Grad der Reinheit zeigen und sich oft in weiter Ferne noch als zusammenhängend mit Gebirgen erkennen lassen. Die Quelle an sich ergibt sich als Erzeugnis von oft ausgedehnten Bergflächen oder Thalsenkungen, wodurch allein die Reichhaltigkeit und Nachhaltigkeit des Wassers ermöglicht wird. Durch wiederholte chemische Untersuchung wie dauernde Hebung kann in einiger Zeit die Beschaffenheit als Quelle festgestellt werden.

Einen sehr wichtigen Anhalt gibt hierbei die Feststellung der Wärme, welche bei Quellen im Jahre kaum um einen Grad schwankt, bei Grundwasser stets Abhängigkeit von den äufseren Wärmegraden zeigt. Die Untersuchungen, welche von mir an hiesigen starken, aber noch ungefafsten Quellen angestellt wurden, ergaben binnen Jahresfrist, im Monat zweimal geprüft, Schwankungen von nicht mehr als 1° C.

Herr Dr. Kleinstück, Lehrer der Ackerbauschule in Zwätzen bei Jena, hat sich der Mühe unterzogen, eine dort zu Tage tretende Quelle des Kalkgebirges mit genauestem Thermometer zu prüfen und

hat mir seine sehr anerkennenswerten Ergebnisse freundlichst zur Mitteilung übergeben.

Herr Dr. Kleinstück beobachtete folgende Centesimalgrade der Wärme des Wassers der Bauchbornquelle in Zwätzen bei Jena.

Im Jahre 1886.

Mai.		Juni.		Juli.		August.		September.	
Tag.	Wärme.	Tag.	Wärme.	Tag.	Wärme.	Tag.	Wärme.	Tag.	Wärme.
10.	10°,22	1.	10°,19	2.	10°,20	12.	10°,22	2.	10°,19
11.	10°,21	2.	10°,20	3.	10°,19	15.	10°,21	5.	10°,20
12.	10°,21	3.	10°,21	5.	10°,19	16.	10°,21	6.	10°,19
13.	10°,23	4.	10°,19	6.	10°,20	18.	10°,24	9.	10°,20
14.	10°,19	5.	10°,19	7.	10°,17	19.	10°,19	10.	10°,22
15.	10°,20	7.	10°,21	10.	10°,19	21.	10°,20	13.	10°,20
16.	10°,20	8.	10°,21	11.	10°,19	24.	10°,20		
17.	10°,24	9.	10°,21	12.	10°,20	25.	10°,20		
18.	10°,21	10.	10°,22	13.	10°,20	27.	10°,20		
19.	10°,22	12.	10°,20	14.	10°,20	29.	10°,20		
20.	10°,22	14.	10°,20	15.	10°,20	31.	10°,18		
21.	10°,22	15.	10°,22	16.	10°,20				
22.	10°,20	16.	10°,20	17.	10°,21				
24.	10°,20	18.	10°,20	18.	10°,21				
25.	10°,19	19.	10°,20	19.	10°,19				
26.	10°,19	20.	10°,20	20.	10°,19				
29.	10°,20	22.	10°,21	21.	10°,19				
31.	10°,20	23.	10°,22	22.	10°,16				
		24.	10°,23	23.	10°,18				
		25.	10°,22	24.	10°,18				
		27.	10°,22	25.	10°,18				
		28.	10°,21	26.	10°,18				
		29.	10°,21	28.	10°,18				
		30.	10°,20	29.	10°,20				
				31.	10°,20				

Diese Messungen geschahen mit einem Thermometer von Zeiſs (altes Glas No. 165), verglichen mit dem Normalthermometer und für richtig befunden. Nur die mit diesem Instrumente ausgeführten Beobachtungen des Herrn Dr. Kleinstück werden hier in Betracht gezogen. Die Quelle wurde alsdann gefaſst und ergab dann weiter:

1886.

Oktober.

Tag	Wärme
12.	$10^0,22$
31.	$10^0,22$

November.

Tag	Wärme
2.	$10^0,24$
27.	$10^0,24$

Dezember.

Tag	Wärme
27.	$10^0,25$

1887.	Wärme
Januar	$10^0,18$
Februar	$10^0,18$
März	$10^0,18$
April	$10^0,19$
Mai	$10^0,19$
Juni	$10^0,18$
Juli	$10^0,18$
August	$10^0,23$
September	$10^0,25$
Oktober	$10^0,24$
November	$10^0,27$
Dezember	$10^0,20$

Diese mühevollen, zahlreichen Beobachtungen bestätigen somit die schon früher von mir erhaltenen und veröffentlichten Ergebnisse, dafs die Schwankungen der Wärme einer Quelle kaum $^1/_{10}{}^0$ im Jahre übersteigen; sieht man von der zweiten Dezimalstelle ab, so ist man berechtigt, zu sagen, dafs die Wärme dieser Quelle, ungefafst oder gefafst, völlig gleich $10^0,2$ C. betrage!

Auf das Grundwasser, dessen Anhäufung dem Grunde, Untergrunde, der betreffenden Erdstelle zuzuschreiben ist, müssen die bekannten Schwankungen der Wärmegrade in den oberen Schichten der Erde unleugbar Einflufs ausüben, so dafs z. B. durch Wärmestrahlung nach innen die Wärme in der kälteren Jahreszeit zunimmt und umgekehrt, während die Quelle, vermöge der weit gröfseren Ausdehnung der wasserspendenden Fläche wie der höheren oder tieferen Lage und des unaufhörlichen Ab- und Zuströmens des Wassers selbst, diese örtliche Einwirkung wenig oder gar nicht wiedergibt. Die von Kleinstück bei obigen Versuchen bemerkte höhere Wärme der Quelle im November 1887 ($10^0,27$), demnach um etwa $0^0,07$ höher, läfst sich aber vielleicht doch auf diese Wärmeströmung zurückführen.

Das Grundwasser zeigt stets Schwankungen der Wärmegrade um 4 bis 5^0, auch um mehr als das Doppelte, je nachdem Zuflüsse der benachbarten Umgebung unmittelbar zutreten oder nicht, das Quellwasser kennzeichnet sich dagegen durch Gleichbleiben der Wärmegrade in den verschiedenen Jahreszeiten, und wird deshalb die wiederholte Ermittelung der Wärmegrade zu einem äufserst einfachen und brauchbaren Mittel, Quellen als solche zu beweisen. Die Wärme der

Quellen unterscheidet sich jedoch in der Höhenlage derselben; die Prüfung mehrerer in einer und derselben Lage wird sehr bald die allgemeine Quellwärme einer Gegend erkennen und darnach andere beurteilen lassen. Wiederholt sind durch oft nur kurze Zeit ausgeführte Prüfungen Fragen von örtlich grofser Bedeutung entschieden worden.

Sehr häufig treten in der unmittelbaren Nähe von fliefsendem Wasser Quellen zu Tage und geben Anlafs zu der Vermutung, dafs dieselben von dem Flusse oder Bache selbst herrühren. Die Wärme des fliefsenden Wassers entspricht bei längerem Laufe stets der Luftwärme der Jahreszeit, diejenige der Quellen ist davon unabhängig und so lösen sich diese Einwürfe sehr bald.

Die Wiener Kommission verlangt daher mit vollem Rechte für das Quellwasser gleichbleibende Wärmegrade und lassen dieselben sogar auch meistenteils auf gleichbleibende chemische Mischung schliefsen.

Das Wasser der Pumpbrunnen kann Quellwasser sein oder auch Grundwasser, was die chemische und thermische Prüfung baldigst ergeben wird. Die bei weitem gröfste Zahl der Pumpbrunnen ist sehr schlecht gefafst, ohne allen Schutz gegen Zuflüsse aus den oberen Erdschichten. Die möglichst beste Fassung derselben bis zur Sohle des eintretenden Wassers durch Thon oder Cement und Mauerung ist unumgängliche Forderung, im Falle ein solcher Brunnen nicht überhaupt durch laufendes Quellwasser ersetzt werden kann. Das Mauerwerk mufs ferner etwa $1/_2$ m über die Erde hinausragen und mit Abflufs in die Umgebung versehen sein, damit keine Zuflüsse von oben stattfinden können und ebensowenig Schmutzwasser daselbst stehen bleibe!

Das öffentliche fliefsende Wasser ist allen nur möglichen Zuflüssen zugänglich und deshalb von der Wiener Kommission überhaupt als Nahrungsmittel verworfen worden.

An Stelle der Pumpbrunnen können in den meisten Fällen sogenannte amerikanische oder abessynische Bohrbrunnen treten, welche durch die nach oben vollständig geschlossene eiserne Röhre die Einflüsse von aufsen oder der oberen Schichten möglichst abschliefsen.

Wie wichtig nun auch die Messung der Wärmegrade unter Umständen sein kann, so fällt dennoch der chemischen Untersuchung der Hauptanteil zu, den Ursprung des in Frage stehenden Wassers klarzustellen, wobei die allgemeinen Grenzzahlen für Quellwasser als erster allgemeiner Vergleich gebraucht werden, diejenigen für die einzelnen Gebirgsformen bei Erklärung der örtlichen Verhältnisse.

Die Frage, ob Quell- oder Flufswasser, erledigen alsbald wiederholte chemische Untersuchungen, da die Mischung der Quelle kaum schwankt oder nur der waltenden Erdformation entsprechende Änderungen erfolgen, bei dem Flufswasser dagegen Trockenheit und Regen, wie die Wärme der Jahreszeiten, stets wesentlich ändernd eingreifen.

Wasser des Ilmflusses

(2 Stunden oberhalb Weimar entnommen).

100 000 Teile Wasser ergaben:

Abdampfrückstand	Organ. Substanz	Salpetersäure	Chlor	Schwefelsäure	Kalk	Talkerde	Härte
			März 1887:				
15,0	2,63	0	Spur	0,68	1,40	0,18	1,7.
			Desgl. Dezember 1887:				
37,0	2,3	0	1,42	6,35	8,4	1,8	10,9.
			Naheliegende Quelle.				
			Dezember 1887:				
34,0	0,92	0	0,73	3,60	7,02	1,1	8,5.
			Desgl. März 1887:				
35,0	0,70	0	0,17	1,03	8,68	0,36	9,18.

Im März 1887 war das Frühjahr mit seinen reichlichen Niederschlägen eingetreten, dem dann ein äufserst trockener Sommer, Herbst und Anfang des Winters folgte. Diese Änderungen zeigen sich zwar auch bei der Quelle an, deren Abflufs sogar etwas weniger betrug; die Untersuchungen des Flufswassers dagegen beweisen die so bedeutenden Einflüsse der Witterung. Während das Frühjahrswasser ein sehr weiches und geringhaltiges ist, nähert sich die Mischung im Dezember sehr den dortigen Quellen, die damals wohl allein das Wasser des Flusses lieferten, indem die meisten Bäche vertrocknet und nur stärkere, aushaltende Quellen noch in Thätigkeit waren.

Benachbarte starke Quellen, mit der dort herrschenden Quellenwärme von 9° R. sämtlich versehen, ergaben in 100 000 Teilen:

	Abdampfrückstand	Organ. Substanz	Salpetersäure	Chlor	Schwefelsäure	Kalk	Talkerde	Härte
I.	39,0	0	0	0,71	2,07	15,68	1,98	18,6
II.	42,0	0	0	1,42	1,56	14,84	1,08	16,4
III.	34,0	1,2	0	1,08	3,60	7,02	1,10	8,5
IV.	34,0	0,92	0	0,73	3,60	7,02	1,10	8,5
V.	34,0	0	0	0,71	5,31	8,12	2,16	11,1
VI.	34,0	1,1	0	0,63	3,94	7,02	1,64	9,3.

Abdampf-rückstand	Organ. Substanz	Salpeter-säure	Chlor	Schwefel-säure	Kalk	Talkerde	Härte
Grenzzahlen für Trinkwasser (Quell-).							
10–50	1,0	0,4	02–0,8	0,2–6,3	—	—	18.
Quelle des Kalkgebirges.							
40,0	0,35	0	0,65	3,4	13,4	2,8	16,6.
Pumpbrunnen in der Nähe der letzten Quelle.							
154,0	0,43	4,30	4,59	51,30	43,14	7,20	53,22.

Die Aufführung der Zusammensetzung des Wassers eines Pumpbrunnens in der Nähe der überstehenden Quelle des Kalkgebirges geschieht nur, um einen Einblick in derartige Verhältnisse zu bieten. Der Pumpbrunnen stand in einer dortigen gröfseren Schulanstalt und hatte schon wiederholt den Verdacht der Beeinflussung von Krankheiten erregt. Seit dem Ersatze desselben durch die gleichzeitig angegebene Quelle ist noch keinerlei derartig zu deutender Krankheitsfall wieder beobachtet worden.

Die erste Zusammenstellung der Analysen von Quellwasser gibt jedoch auch Anlafs zur Teilung. Die zwei ersten Quellen sind weit härter, reicher an Kalk, als die folgenden vier, sie entsprechen völlig den Quellen des Kalkgebirges; die letzteren vier sind entschieden weicher, enthalten aber etwas mehr Gyps (Schwefelsäure).

Die Erklärung konnte örtlich alsbald gegeben werden. Auf der einen Seite des dort vorhandenen Flusses liegt Kalkgebirge und hier entspringen I. und II., auf der anderen gegenüberliegenden Seite des Flusses ist bunter Sandstein, der hier in der Regel Kalk führt, auch Gyps, daher der geringere Gehalt an Kalk und der etwas höhere an Schwefelsäure. Alle Quellen enthalten reichlicher, wie gewöhnlich, Chlor, ebenfalls entsprechend dem Vorkommen des Kalkgebirges. Die Quellen fliefsen ununterbrochen so reichlich, dafs zwei gröfsere, gewerbreiche Städte sich damit versorgen. Die eine Behörde hatte, um Sicherheit über die Beständigkeit des Wassers zu erhalten, schon mehrere Jahre chemische und thermische Untersuchungen anstellen lassen und diesen gemäfs konnte das Wasser zweifellos als Trinkwasser wie für Gewerbe empfohlen werden, was sich auch bis heute völlig bewährt hat.

In einer Gegend des Harzes wurden Versuchsbrunnen erbohrt, um, wenn möglich, reines Quellwasser zu erlangen. Die Untersuchung ergab in 100 000 Teilen Wasser:

Abdampf-rückstand	Organ. Substanz	Salpeter-säure	Chlor	Schwefel-säure	Kalk	Talkerde	Härte
Wasser des Bodeflusses.							
12,0	17,20	0	0,84	0,09	1,68	0,72	2,68.
Erster Versuchsbrunnen im Thale.							
99,0	2,50	0	35,5	2,40	12,32	2,53	—
Zweiter Versuchsbrunnen im Thale.							
260,0	2,91	0	118,91	2,74	43,68	2,16	—
Dritter Versuchsbrunnen im Gebirge.							
16,0	1,46	0	1,77	1,38	2,24	2,16	5,26.
Ein Pumpbrunnen in der Nähe.							
29,0	0,26	Spur	5,32	2,06	4,48	0,72	5,50.

Das Wasser der Bode gibt einen Einblick in die dort waltenden Gebirgsverhältnisse und zeigt eine dem entsprechende Reinheit, nur enthält es eine Menge organischer Substanz, und zwar grofsenteils flüchtige, wie besondere Versuche es bestätigten. Nahe dieser Mischung steht diejenige des Versuchsbrunnens im Gebirge; der dortige Pumpbrunnen läfst schon einige Verunreinigung erkennen. Die Wasserproben der Versuchsbrunnen im Thale beweisen dagegen den Zutritt von Wasser der salzführenden Schichten und wird somit sehr gut angezeigt, wo reines Wasser zu suchen ist.

In einer gröfseren Stadt wurde von Pumpbrunnen gesundheitsnachteilige Wirkung beobachtet und deshalb die Untersuchung des Wassers angeordnet, gleichzeitig aber auch versucht, durch lange fortgesetztes Pumpen die Brunnen zu entleeren und nach Zeit von einem und zwei Tagen neue chemische Untersuchungen angeordnet. 100 000 Teile Wasser enthielten:

Abdampf-rückstand	Organ. Substanz	Salpeter-säure	Chlor	Schwefel-säure	Kalk	Talkerde	Härte
Erste Entnahme.							
126,0	0	16,2	13,0	10,4	14,8	14,1	34,3.
Zweite Entnahme.							
115,0	0	16,2	12,4	10,4	15,1	13,8	34,4.
Dritte Entnahme.							
115,0	0	?	12,4	10,3	13,0	13,0	31,2.
Grenzzahlen für Trinkwasser.							
10—50	1,0	0,4	0,2—0,8	0,2—6,3	—	—	18.

Die qualitative Reaktion auf Salpetersäure war gleich stark wie vorher, auffallend ist der Mangel an leicht oxydierbarer, organischer Substanz, aufserdem bewies aber die rasche Entnahme von Wasser, dafs das neu hinzutretende ebenfalls die gleiche Höhe der Verunreinigungen zeigte.

Eine Wasserleitung mit Hebung von Quellwasser sollte verglichen werden mit Quellen, Sammelbecken und Auslauf und ergab in 100 000 Teilen:

Abdampfrückstand	Organ. Substanz	Salpetersäure	Chlor	Schwefelsäure	Kalk	Talkerde	Härte
Quelle:							
30,0	1,0	0	0,89	0,86	10,0	0,9	11,3.
Sammelbecken:							
27,5	1,0	0	0,89	0,86	10,0	0,9	11,3.
Auslauf in der Stadt, 2 Stunden Entfernung:							
27,0	1,0	0	0,89	0,86	10,0	0,9	11,3.

Der Unterschied bei dem Abdampfrückstand ist nur auf Fehler bei dem Austrocknen bei 100 bis 120° C. zu beziehen, wie sie hier sehr leicht vorkommen, die Bestimmungen der einzelnen Bestandteile zeigen eine völlige Übereinstimmung. Wo hier bei Salpetersäure 0 angegeben ist, bezieht sich dies auf den Mangel der Reaktion auf qualitativem Wege, bei Anwendung gröfserer Massen Wasser und Eindunsten derselben findet man dann stets die Zahlen von 0,03 u. s. w. in 100 000 Teilen Wasser.

Bei einem Gestüte waren die Ställe geteilt und teils auf dem Berge, wo ein laufender Brunnen sich befand, teils im Thale gelegen. In letzteren war namentlich das Jungvieh eingestellt und bei diesem eine ungewöhnliche Sterblichkeit bemerkt worden, welche bei Wechsel der Stallung bedeutend zurückging und von den Züchtern dem Wasser zugeschrieben wurde.

Die Untersuchung ergab in 100 000 Teilen Wasser:

Abdampfrückstand	Organ. Substanz	Salpetersäure	Chlor	Schwefelsäure	Kalk	Talkerde	Härte
Laufender Brunnen auf dem Berge. (Gefafste Quelle.)							
18,0	1,7	0	Spur	0,51	3,63	1,6	5,87.
Pumpbrunnen bei den unteren Stallungen.							
243,0	13,47	3,45	25,7	36,3	20,0	10,4	34,5.

Es wurden nahe dem letzteren zwei neue Brunnen erbohrt und gefunden:

Abdampf-rückstand	Organ. Substanz	Salpeter-säure	Chlor	Schwefel-säure	Kalk	Talkerde	Härte
162,0	7,8	14,04	14,8	26,9	15,4	5,0	22,4.
162,0	11,7	10,80	20,15	20,9	20,0	5,7	28,0.

Die Quelle des laufenden Brunnens entspringt dem Thonschiefer und entspricht völlig dem hier waltenden Vorkommen.

Das Wasser der Pumpbrunnen kann nur als höchst verunreinigt bezeichnet werden und die neuen Bohrversuche in der Nähe ergaben dieselben Zuflüsse, wenn auch bei den einzelnen Bestandteilen in etwas wechselnder Menge.

Diese wenigen vergleichenden Beispiele mögen beweisen, welche Bedeutung den chemischen Untersuchungen derartiger Wasserproben zukommt, wie verschiedene Fragen dadurch erledigt werden können.

Bei der Anlage einer Wasserleitung sind deshalb in erster Linie Quellen zu suchen, sind dieselben nicht vorhanden, so müssen natürlich andere Wasser herangezogen werden, aber auch erst dann. Das Suchen der Quellen darf niemals auf die nächste Umgebung allein beschränkt werden, finden sich Quellen, wie sie als solche durch chemische und thermische Untersuchungen festgestellt werden müssen, so liegt ein Hauptvorteil darin, dafs die natürlichen, grofsen Reinigungsmassen der Gebirge und sonstigen Erdmassen ein gleich bleibendes reines Wasser ununterbrochen liefern und bei sachverständiger Fassung örtliche Verunreinigungen oder Zuflüsse vollständig ausgeschlossen werden können.

Abgesehen von den in jedem Gebirge zu erwartenden Heilquellen oder Salzwasser, Gypswasser u. dergl., wie sie namentlich das Kalkgebirge liefert und unter Umständen völlig unbrauchbar als Trinkwasser sowie für Gewerbe sind, ist stets zu verlangen, dafs das reine Quellwasser dem Gebirge entspricht, dem es entspringt. Dieser Vergleich ermöglicht es allein, die Quelle als solche und als brauchbar festzustellen. Es ist dies die wissenschaftliche Feststellung, welche einzig und allein durch den Vergleich mit Quellen derselben Gebirgsart geschehen kann. Die sogenannten Grenzzahlen, wie sie von der Wiener Kommission ausgesprochen wurden, betreffen Forderungen der Reinheit für das Quellwasser im Vergleich zu anderem Wasser und sind in dieser Beziehung völlig richtig; die von mir noch weiter zugefügten Untersuchungen be-

treffen die Quellen der verschiedenen Gebirge und sind ebenso unentbehrlich zur Beurteilung derselben, es würde sonst gegebenen Falles nötig sein, sich die gleichen Grundlagen erst zu schaffen.

Ist Quellwasser von dem geforderten Grade der Reinheit das einzige gute und brauchbare Trinkwasser? Jedenfalls das beste und zu erstrebende, und niemals sollte an solche Fragen für Wasserversorgung herangetreten werden, bevor nicht das Aufsuchen reiner Quellen durch sachverständige Geologen und Chemiker erschöpfend geschah.

Grundwasser ist den Zuflüssen der nächsten oberflächlichen Umgebung stets ausgesetzt, Flufswasser jeder Verunreinigung preisgegeben etc.

Von G. wurden mir im Jahre 1878 Proben Wasser eingesendet, welche in der Nähe des Flusses aus dem Boden gehoben worden waren, desgleichen von gleichem Orte 1884. Die Ergebnisse waren sehr verschieden, und zwar wurden in 100 000 Teilen Wasser gefunden:

Abdampf-rückstand	Organ. Substanz	Salpeter-säure	Chlor	Schwefel-säure	Kalk	Talkerde	Härte
				1878.			
				I.			
28,0	0,21	0	0	1,03	2,80	2,52	6,32.
				II.			
31,0	0,21	0	0	1,03	3,36	2,52	6,89.
				III.			
22,0	1,91	0	0	1,38	1,68	1,44	3,40.
				1884.			
				I.			
34,0	1,21	9,80	2,8	2,2	18,4	3,06	23,6.
				II.			
34,0	0,52	9,20	0	2,4	9,5	6,84	19,0.
				III.			
34,0	0,49	9,1	0,16	2,2	9,05	6,04	17,5.

Die in der Nähe zu erwartenden Quellwässer würden entweder dem Thonschiefergebirge oder dem Kalke zugehören.

Abdampf-rückstand	Organ. Substanz	Salpeter-säure	Chlor	Schwefel-säure	Kalk	Talkerde	Härte
			Grenzzahlen für Trinkwasser.				
10,50	1,0	0,4	0,2	0,8	0,2	6,3	18.
			Quelle des Kalkgebietes.				
32,5	0,90	0,02	0,37	1,37	12,9	2,9	17.

Abdampf-rückstand	Organ. Substanz	Salpeter-säure	Chlor	Schwefel-säure	Kalk	Talkerde	Härte
			Quelle des Thonschiefers.				
7,0	1,70	Spur	0,20	0,50	0,56	0,18	0,81.
			Quelle aus Thonsteinporphir.				
2,50	0,80	0	0	0,34	0,5	0,18	0,81.

Es sind hier drei Quellen aus der Nachbarschaft in Vergleich gestellt worden. Schon die Verschiedenheit der Untersuchungen von 1878 und 1884 beweist, dafs kein Quellwasser vorliegt, auch entspricht keine Probe den hier zu erwartenden Quellen. Nach den örtlichen Verhältnissen — im Thale und in der unmittelbaren Nähe des Flusses gelegen — handelt es sich deshalb um Grundwasser, welchem das Flufswasser schon jetzt sich beimengt, oder jeden Augenblick zutreten kann. In keiner Weise kann man vom Grundwasser verlangen, dafs es gleiche Mischung behalte, die Zuflüsse gehören den oberflächlichen Erdschichten zu und werden diese wechselnden Verhältnisse mafsgebenden Einflufs üben, aber noch mehr sich steigern und verschiedenartig gestalten, sobald gröfsere Wassermengen aus dem Erdboden gehoben werden. Dann treten Zuflüsse notwendig ein, welche sich von vornherein gar nicht feststellen lassen und bei dem Pumpbrunnen ja längst erkannt wurden. Für die gleiche Begutachtung dieses Grundwassers waren die Professoren H. und F. zu Rate gezogen worden.

Abdampf-rückstand	Organ. Substanz[1]	Salpeter-säure	Chlor-Natrium[2]	Schwefel-säure	Kalk	Talkerde	Ammoniak
			H.: 13. Dezember 1883.				
39,1	0,028	1,62	3,90	2,95	9,47	3,52	0.
			Derselbe: 12. Mai 1884.				
39,9	0,011	1,82	2,40	3,34	10,18	2,90	0.
			Reichardt: 1884.				
34,0	0,006	9,80	4,61	2,70	18,40	3,06	0.
			F.: 1884.				
35,5	0,008	1,60	2,92	1,86	10,37	2,85	0.

Dieses Beispiel mag beweisen, wie meist die Beurteilung seitens Sachverständiger verschieden aufgefafst wird. Fraglos, und auch von

[1]) Als verbrauchter Sauerstoff angegeben.
[2]) Aus dem gefundenen Chlor willkürlich berechnet.

keiner Seite bestritten, ist das Wasser, welches dem Versuchsbrunnen einer Wiese in der Nähe des Flusses entnommen wurde, Grundwasser; dafs dieses bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen eine ziemlich gleichartige Mischung zeigen kann, ist möglich, ebenso werden die Wärmeschwankungen in denjenigen Tiefen der Unterfläche, welche gleiche Wärmegrade aufweisen, ziemlich gleich sein können, in den oberen Schichten mehr oder minder die Jahreszeiten wiedergeben. Bei starker Entnahme von Wasser ist aber niemals vorauszusagen, welche näheren oder entfernteren Zuflüsse in Gang kommen, und wird sich allmählich der wechselnde Zustand der Pumpbrunnen ergeben, wenn ähnliche Einflüsse statthaben.

Deshalb sind natürliche reine Quellen vorzuziehen, wenn sie für die betreffenden Zwecke genügend und aushaltend Wasser bieten. Mit der Umgegend bekannt und von noch näher damit Vertrauten belehrt, hielt ich es für durchaus unschwer, aushaltende, reine, natürliche Quellen herbeizuleiten, und sprach dies in einem Gutachten deutlich aus, die Nachteile des Grundwassers hervorhebend. Nach meinem Dafürhalten war das Aufsuchen der Quellen keineswegs erschöpfend behandelt worden.

Statt dieser wichtigsten Frage nahezutreten, behandeln die beiden anderen Herren Sachverständigen die Frage, ob dieses Wasser zur Wasserleitung in die Stadt und als Genufswasser geeignet sei, und kritisieren die von mir erhaltenen Ergebnisse. Nach meinem Dafürhalten gehören derartige kritische Beanstandungen niemals in die Begutachtung von Behörden, die, hauptsächlich aus Laien bestehend, ohne weiter befähigtes Urteil die Sache persönlich auffassen müssen und schliefslich ganz willkürlich eine Autorität durch Mehrheit bevorzugen! Derartige verschiedene Meinungen können durch unmittelbaren Austausch unter den Sachverständigen in der Regel sehr bald ausgeglichen werden, und ist es dann doch eine andere nur wünschenswerte Lage, wenn verschiedene Sachverständige einen gemeinsamen, übereinstimmenden Beschlufs vorführen!

Völlig übereinstimmend habe auch ich die Meinung, dafs die Mischung des hier gebohrten Grundwassers, soweit ein Urteil möglich, unschädlich ist, allein dieses Urteil ist doch nur für den augenblicklichen Befund mafsgebend, während bei einer Quelle durch Fassung leicht jeder fremde Zuflufs abgeschlossen werden kann und somit eine Sicherheit erlangt wird auch für die Zukunft. Diese Ansicht erwähnt in dem

betreffenden Gutachten auch Herr Prof. F., erklärt aber, dafs die Frage der Beschaffung von Quellwasser durch den betreffenden Ingenieur als nicht erreichbar erwiesen worden sei und erklärt dann ferner, dafs G. nach diesem ein gutes Trinkwasser sehr billig erhalten werde.

Hierin liegt die verschiedene Auffassung begründet; einmal sind nach meinem Dafürhalten sehr wohl reine Quellen in der dortigen, rings herum bergigen Gegend zu erlangen, und wird dabei die Hebung ausgeschlossen, natürlicher Druck erhalten, so fallen die Kosten der Hebung hinweg, unter allen Umständen aber würde man den Vorzug des Quellwassers erhalten. Die Hebung zu vermeiden, ist ebenso eine wichtige Aufgabe für geeignet gelegene Orte; die bleibenden Hebungskosten in Geldwert übertragen, lassen selbst sehr entlegene Quellen noch mit Nutzen herleiten.

Beanstandet wurde von beiden Hygienikern die weit gröfsere Menge Salpetersäure, wie ich dieselbe nach dem Ammoniakverfahren bestimmte und durch wiederholte Versuche bestätigte, ich selbst habe dies auf Zuflufs von Jauche oder sonstigen tierischen Abfällen bezogen und die dortigen örtlichen Verhandlungen haben auch eine derartige Zufuhr erwiesen.

Es fanden H. in 100 000 Teilen Wasser 9,47 und 10,18 Kalk, F. 10,37, Reichardt 18,4 und 9,50, 9,05; in letzten beiden Proben wurden aber 6,84 und 6,04 Talkerde gefunden, in der ersten nur 3,06, so dafs die Härtezahl ziemlich gleich bleibt. H. fand 1,62 und 1,82 Salpetersäure, F. 1,00.

Diese Unterschiede haben meines Erachtens gar nicht die denselben beigelegte Bedeutung; reines Quellwasser enthält noch nicht 0,1 Salpetersäure in 100 000 Teilen Wasser; die Wiener Kommission nahm 0,4 als Grenzzahl an, demnach betragen die von H. und F. erhaltenen geringeren Zahlen schon über das Vierfache der Grenzzahl für Quellen und beweist die gefundene Menge eben das Grundwasser, worauf es hier ankommt. Bei anderer Gelegenheit habe ich Wasser untersucht bei dem Anfange des Pumpens aus sogenannten amerikanischen Pumpenröhren und dabei ebenso grofse Verschiedenheiten beobachtet, so dafs der vorliegende Fall auch ohne örtliche Erklärung durchaus nichts ungewöhnliches bietet, so lange nicht gute Fassung vorliegt.

Mit derselben Beziehung auf Quelle und Grundwasser habe ich für die Quelle wiederholte chemische Untersuchungen verlangt, für das

Grundwasser die vorliegenden für völlig genügend erachtet, da die Unterschiede bei letzterem sich in der Regel später erkennen lassen, wenn eine ununterbrochene starke Entnahme stattfindet. So viel ich weifs, sind sogar derartige Proben, nach gröfserer Entnahme des Wassers, von dem erwarteten Erfolge begleitet gewesen.

H. und F. legen das Hauptgewicht auf die jetzige Beschaffenheit des Wassers, ich auf die mögliche Beschaffung von Quellwasser, und diese beiden verschiedenen Auffassungen erklären, meines Erachtens, sich dadurch vollständig. Um das Quellwasser als das geeignetste Trinkwasser zu kennzeichnen, verweise ich stets auf die Beschlüsse der Brüsseler Konferenz, der Wiener Kommission und der Danziger Versammlung des Vereins für Gesundheitspflege, hebe aber auch gleichzeitig hervor, dafs namentlich von technischer Seite die Verwendung von Grund- und fliefsendem Wasser als gleichbedeutend erachtet, ja vorgezogen wird, um das Massenbedürfnis des Gewerbes gleichzeitig zu decken, und hier liegt eine zweite andere Auffassung vor, der ich mich nicht anschliefsen kann, weil sie den Anforderungen über die Beschaffenheit der Nahrungsmittel widerspricht.

Dafs bei thatsächlichem Mangel an reinem Quellwasser man zu anderem greifen mufs, ist natürlich, nur ist zu verlangen, dafs man mit der Aufsuchung der Quellen weitergehe, wozu ja die alten Römer Beispiele genug gegeben haben und noch heute einige dieser Leitungen ihre segensreiche Wirkung äufsern.

Einer der ersten Schritte zur Begründung der Gesundheitspflege lag in der Beurteilung des Trinkwassers, von Pettenkofer alsbald in Angriff genommen. Die wichtige Umgestaltung lag namentlich in der Heranziehung der chemischen Untersuchung für genannte Zwecke, welche teilweise vereinfacht, besonders aber für den gegebenen Zweck eingerichtet wurde. Die früher fast allein dem Arzt zufallende Beurteilung, ob klar, farb-, geruch- und geschmacklos u. s. w., sollte jetzt durch chemische Untersuchung verschärft werden und dadurch erst zur wissenschaftlichen Forschung gelangen, weit später erkannte man die bakteriologische Prüfung als wichtigste Ergänzung. Bei der Ausdehnung der Hygiene auf alle Nahrungsstoffe wurde sehr bald das Verlangen nach reiner Nahrung ausgesprochen und diese ganz unumstöfsliche Forderung auch auf das Wasser übertragen, wodurch bei weiterer Forschung auf das reine Quellwasser hingewiesen wurde, welches bei guter Fassung allein die Gewifsheit bleibender Reinheit gewährt. Wer dieses Verlangen

auch heute noch mit gleicher Schärfe zur Geltung zu bringen sucht, folgt dem wichtigsten Grundsatz für Beschaffung reiner Nahrung. Hierin können Majoritätsbeschlüsse von Versammlungen nichts ändern, das sind unumstöfsliche Wahrheiten. Halten Versammlungen von Sachverständigen sehr verschiedener Zweige es für angezeigt, von dieser strengen Forderung, wegen örtlichen Verlangens gröfserer Mengen von Wasser zu anderen Zwecken als zur Nahrung, abzugehen, so ändert dies gewifs nichts an der Forderung der reinen, gleichbleibenden Nahrung überhaupt. Es ist auffallend, dafs gerade von ärztlicher Seite mit zuerst diesen anderweitigen Forderungen nachgegeben worden ist. Das Gebiet der Gesundheitspflege hat sich allerdings längst so erweitert, dafs eine Teilung der Arbeit auch hier angezeigt ist und der gleich wichtige Teil der chemischen Prüfung eben Chemikern von Fach, ausgebildet noch für den besonderen Zweck, überlassen bleiben sollte. Gerade die Fortschritte der Bakteriologie sollten das Verlangen nach reinem Quellwasser verstärken, d. h. das Verlangen einer solchen Fassung, dafs von aufsen keinerlei Verunreinigungen zutreten können, wie sie eben nur bei der sachgemäfsen Abschliefsung von Quellen zu erlangen ist.

Bei der grofsen Wichtigkeit und dem Werte einer Wasserleitung für den betreffenden Ort sind derartige Vorarbeiten, selbst wenn sie längere Zeit beanspruchen, niemals zu unterlassen. Wenn ich mich in jeder derartigen Begutachtung gegen die Leitung von Grund- und Flufswasser zuerst erkläre und diese Meinung möglichst scharf vertrete, so halte ich dies für Pflicht und aus reicher Erfahrung belehrt, wie häufig bei Grund- und Flufswasser bald mehr, bald weniger Klagen auftreten. Die Kenntnis der Sachlage habe ich allerdings mir zu schaffen gesucht in den Häusern der Einwohner und habe z. B. in Leipzig genügend das eisenhaltende Wasser gesehen, um mir ein Urteil zu bilden, habe in Düsseldorf und Hamburg und anderwärts gehört, dafs man das Wasser nicht oder sehr häufig nicht geniefsen könne, habe in Leipzig beobachtet, wie man immer noch Pumpbrunnen hält, weil sie reineres und frisches Wasser führen, u. dergl. mehr. Vergleicht man damit diejenigen Orte, welche mit Quellwasserleitung versehen sind, wo das reine, frische Quellwasser ohne jede weitere Bearbeitung, ohne Filter und dergl., den Bewohnern geboten wird, so wird man sehr bald den Vorzug erkennen. Der Wohlhabende hält sich in den Städten, wo Filteranlagen zur Klärung des Grund- und Flufswassers nötig sind, noch besondere Hausfilter, der Armere kann dies nicht anwenden; der

Erwachsene trinkt kein Wasser (sehr oft in diesen Fällen als Antwort erhalten), dagegen sind die Kinder auf dasselbe angewiesen, und wie häufig sind mir von ärztlicher Seite Mitteilungen gemacht worden, dafs der gefährliche Verlauf oder die Verbreitung von Krankheiten auf derartiges Wasser zurückzuführen seien. In R., wo in nicht grofser Entfernung reinste Gebirgsquellen, mehrere hundert Fufs über der Stadt gelegen, zu Gebote stehen, wurde von anderen Sachverständigen der Hebung von Grundwasser der Vorzug gegeben:

100 000 Teile Wasser der Bohrversuche ergaben:

Versuchsbrunnen:

Abdampfrückstand	Organ. Substanz	Salpetersäure	Chlor	Schwefelsäure	Kalk	Talkerde	Härte
20,50	1,20	7,56	1,59	4,01	6,7	2,1	9,6,
Wasser des ganz naheliegenden Flusses.							
14,0	4,50	0	0,88	1,80	1,6	1,8	4,1

Die in der Umgegend zur Verfügung stehenden Quellen gehören hauptsächlich dem Kalkgebirge an, dessen Mischung wiederholt früher vorgeführt wurde. Der unmittelbar neben dem Flufs gelegene Versuchsbrunnen enthält für diese zu erwartende Mischung ein viel zu weiches kalkarmes Wasser; der Ausschlufs des nahe gelegenen Flufswassers ist auch nicht zu denken, und so ist das Wasser jedenfalls Flufswasser, mit seitlichen oder oberflächlichen Verunreinigungen versehen; beweisend hierfür sind namentlich Salpetersäure und Chlor.

Verunreinigungen des Wassers und Bedeutung derselben.

Auch hier finden sich sehr verschiedene Ansichten, und namentlich setzt man häufig schon eine bestimmte, meist nachteilige, Wirkung voraus, welche zunächst nichts mit der Feststellung der Verunreinigung zu thun hat.

Die Reinheit eines Quellwassers läfst sich nach dem Ursprunge desselben und den darauf begründeten Grenzzahlen unschwer feststellen; finden sich bedeutendere Mengen von organischer Substanz, Salpetersäure, Chlor, Schwefelsäure u. s. w., so sind diese als Verunreinigungen zu bezeichnen und zu verwerfen. Es fordert dies zu Versuchen auf, durch bessere Fassung Abhilfe zu schaffen oder örtliche Aufklärung zu geben, so dafs das Ungewöhnliche dadurch schwindet. Häufig bestimmt man

nur das Chlor, um Verunreinigung mit Abfallstoffen zu erkennen. Hier kann aber leicht Täuschung entstehen, da z. B. im Kalkgebirge salzführende Schichten gefunden werden, und mehr wie einmal gelang es mir, die Berührung derselben nachzuweisen, deshalb sollte man sich niemals mit der Bestimmung eines einzelnen Bestandteiles begnügen. Tritt z. B. in einer solchen Gegend etwas mehr Chlor auf als gewöhnlich und gibt hierfür das dortige Gebirge Erklärung, so ist das Ungewöhnliche erklärt und ein weiterer Einwand nur bei weit gröfserer Steigerung zu machen. Ebenso bei einer gröfseren Menge von Schwefelsäure (Gyps) in Quellen des Kalkgebirges, so dafs die Kenntnis des Gebirges und der Vergleich der Quellen sehr bald sicheren Anhalt zur Beurteilung der letzteren geben wird. Wenn die Wiener Kommission als Grenze des Kalkes 18 für 100 000 Teile Wasser ausspricht, so erfährt dieselbe durch die verschiedenen kalkreichen und daran armen Gebirge mancherlei Änderungen, so wichtig dieselbe im allgemeinen ist. Quellwasser aus Granit enthält oft kaum mehr als einen Teil, und Quellen aus dolomitischem Gebirge enthalten auch mehr, wenn die hier reichlicher auftretende Magnesia auf Kalk berechnet wird; in beiden Fällen wird das Gebirge Erklärung schaffen. Alle diese so wichtigen und die Beschaffenheit des Wassers erklärenden Untersuchungen haben hinsichtlich der Wirkung als Nahrungsmittel erst dann etwas bedenkliches, wenn ganz ungewöhnliche Steigerungen einzelner Bestandteile stattfinden, in den hier festzustellenden Grenzen haben sie die Bedeutung, den Ursprung des Trinkwassers festzustellen und danach die Brauchbarkeit zu ermessen. Sie bilden die Grundlage für die wissenschaftliche Beurteilung! Wenn bei Untersuchungen von Grundwasser das eine Mal weniger, das andere Mal mehr Kalk gefunden wird oder die vielfache Menge Salpetersäure, so ist dies durchaus nichts ungewöhnliches an sich, es kann dies von einer hier stets zu erwartenden augenblicklichen Zufuhr herrühren; zu verwerfen wäre aber eine derartige Verschiedenheit bei Quellen. Alle etwas reichlicher kohlensauren Kalk oder kohlensaure Magnesia enthaltenden Wasser werden bei dem Kochen getrübt und durch Abscheidung der einfachen Carbonate weich, ein sehr wichtiger und oft sehr förderlicher Umstand für Gewerbe, z. B. für Bierbrauereien u. dergl.

Beschaffung von Wassermassen.

Das oft genannte Gutachten der Wiener Kommission trennt insoweit die Anforderungen an Quell-, Trink- und Wasser für Reinhaltung der

Gebäude, Strafsen u. s. w., indem es für letztere Zwecke ein reines Flufswasser gestattet, während reines und namentlich weiches Quellwasser als ebenso brauchbar für Gewerbe und sonstige Zwecke erklärt wird. Ist demnach genügend gutes Quellwasser vorhanden, so deckt dies alle Bedürfnisse. Die Anlage der Wasserleitungen zur Beschaffung von bester Nahrung, von reinem Quellwasser, hat aber gleichzeitig das grofse Bedürfnis an Wasser für Reinhaltung der Wohnungen und Strafsen, wie namentlich für Gewerbe gezeigt. Die Entwickelung einer gröfseren Zahl der letzteren wurde erst möglich oder wenigstens sehr erleichtert durch die Erlangung gröfserer Wassermengen im Hause und in den höheren Lagen der Orte u. s. w. So erfreulich diese Erkenntnis ist, da mit der leichteren Beschaffung auch wichtige gesundheitliche Forderungen der Reinhaltung von Wohnung und Ort verbunden werden können, so sind die Fragen doch wesentlich verschieden. Wenn gegeben, d. h. in hinreichendem Mafse, deckt das Quellwasser alle diese Bedürfnisse, wenn nicht, darf, meines Erachtens, die Forderung von möglichst reiner und gleichbleibender Nahrung nicht herabgemindert werden, um die anderweitige Massenfrage zu erledigen; es wird dann in erster Linie zu erwägen sein, ob nicht zwei Leitungen nötig werden, eine kleinere für die Beschaffung von möglichst reiner Nahrung, eine weitere für die Bedürfnisse im grofsen, zu welchem dann Grundwasser oder filtriertes Flufswasser stets dienen kann. Die Massenfrage voranzustellen, beeinträchtigt meistenteils die Anforderungen an reines Trinkwasser. Entwickelt sich das Gewerbe mehr und mehr, wie es hier meistenteils der Fall ist, so treten immer gröfsere Forderungen auf, die aber auch von dem Gewerbe zu tragen sind; übersieht man einen solchen sich entwickelnden gewerbreichen Ort, so wird man sehr bald sich überzeugen, dafs das Bedürfnis gröfserer Mengen Wasser dem Gewerbe allein zur Last fällt und demnach von diesem entsprechend gedeckt werden mufs. Wenn man z. B. von Wien hört, dafs das Wasser der Quellleitung nicht mehr ausreiche, so liegt dies keineswegs darin, dafs nicht hinreichend Wasser für häusliche Zwecke da sei, sondern in der Verwendung desselben reinen Quellwassers zum Reinigen der Strafsen, Begiefsen der schönen Anlagen u. s. w., für welche Zwecke weit geeigneter Wasser der Donau dienen sollte, und durch diese, meines Erachtens unumgänglich notwendige, Errichtung einer zweiten Wasserleitung mit Hebung von Donauwasser wäre dem Bedürfnis alsbald für endlose Zeit abgeholfen. Diese Forderung von zwei Leitungen ist in allen derartigen

Fällen zu erwägen und geeignet durchzuführen, wenn auch das Trinkwasser oder Wasser für häusliche Zwecke einen etwas höheren Preis erhalten würde.

Die bakteriologische Prüfung des Trinkwassers.

Die Untersuchung auf Pilzkeime und niedrigste Organismen überhaupt gehört unbedingt zu den wichtigsten Aufgaben auch bei der Untersuchung des Wassers für häusliche Zwecke. Selbst die meisten und bestgefafsten Quellen zeigen bei wiederholter Untersuchung einige Pilzkeime, jedoch meist nur einzelne wenige, so dafs es manchmal wiederholter Prüfung bedarf, um sie zu finden. Offenliegende Quellen dienen jedoch häufig zur massenhaften Entwickelung, namentlich in den seitlicher ruhenden Teilen des Wassers. Bei verunreinigtem Wasser, namentlich mit organischen Stoffen beladen, steigert sich die Zahl der Bakterien und Pilze ungewöhnlich stark und mir ist noch kein Wasser zur Hand gekommen, welches nicht überaus reichlich derartige Keime enthielt, sobald es als Träger ansteckender Krankheitsformen sich erwiesen hatte. Ebensowenig wie die chemische Untersuchung unmittelbar Krankheitsursachen ergibt, kann man auch diese Keime meistens nicht als schädlich oder giftig bezeichnen. Das Auftreten von Massen dieser Organismen beweist nur, dafs hier ein geeigneter Boden für dieselben vorhanden ist, sei es auch nur augenblicklich. Jedoch ist es mehrfach gelungen, thatsächlich Krankheitserreger oder Verbreiter im Wasser zu finden, Cholerapilze, Typhuspilze u. s. w., doch zählt dies zu den Ausnahmen, bedarf aber um so mehr der Beachtung und dann der aufmerksamsten Untersuchung durch geübte Fachmänner in den Reinkulturen u. s. w.

Für zu weitgehend oder in den meisten Fällen nicht angezeigt halte ich die Feststellung der Zahl der Pilzkolonien, da diese von zu grofsen Zufälligkeiten abhängt, und genügt es meines Erachtens vollständig, die Untersuchung nur auf das Vorhandensein zu beschränken, mit der Angabe, ob wenig oder viel von derartigen Keimen vorhanden ist. Bei einigermafsen verdächtigen Fällen mufs jedoch die genauere Prüfung stattfinden und jedenfalls ist die bakteriologische Untersuchung ebenso bestimmt zu verlangen wie die chemische.

Plagge und Proskauer haben sich bei der eingehenden Untersuchung des Berliner Leitungswassers gleichfalls über diesen Gegenstand ausgesprochen und gelangen schliefslich zu folgenden Sätzen:

„1. Von allen Anforderungen, welche vom hygienischen Standpunkte an die Beschaffenheit des für den menschlichen Gebrauch bestimmten Wassers zu stellen sind, ist die wichtigste das Freisein von Infektionsstoffen. Die Frage nach dem Vorhandensein oder Fehlen der letzteren bildet daher den Hauptgegenstand der hygienischen Wasseruntersuchung.“

„2. Ein direkter Nachweis von Infektionsstoffen im Wasser ist mit Hilfe der chemischen Analyse überhaupt nicht, und mit Hilfe der bakteriologischen Untersuchung nur in seltenen Ausnahmsfällen zu führen.“

„3. Die hygienische Bedeutung der bakteriologischen Wasseruntersuchung beruht — abgesehen von dem direkten Nachweis von Infektionsstoffen — auf den engen Beziehungen zwischen Bakterien und Infektionsstoffen, welche uns zu gewissen Rückschlüssen auf das Verhalten der einen auf dasjenige der anderen berechtigen. Speziell für die Beurteilung eines Wasserreinigungsverfahrens besitzen wir in der bakteriologischen Untersuchungsmethode ein zuverlässiges Kriterium und einen richtigen Mafsstab. Ein chemisches Kriterium dieser Art gibt es nicht.“

„4. Der Mangel eines sicheren objektiven Kriteriums für das Vorhandensein oder Fehlen von Infektionsstoffen im Wasser zwingt dazu, alles Wasser, welches gegen das Hineingelangen von Infektionsstoffen nicht hinreichend geschützt erscheint, als infektionsverdächtig vom Gebrauch auszuschliefsen und die Entscheidung hierüber von äusseren Umständen abhängig zu machen.“

„5. Alles Oberflächenwasser — wozu in diesem Sinne auch das Flufswasser gehört — ist als infektionsverdächtig anzusehen und nur nach vorhergegangener wirksamer Reinigung zum Gebrauch zuzulassen.“

„6. Ein Wasserreinigungsverfahren gewährt nur dann einen zuverlässigen Schutz gegen Infektionsstoffe, wenn es alle Mikroorganismen aus dem Wasser entfernt, also steriles Wasser liefert. Im kleinen, z. B. bei Hausfiltern, ist an dieser prinzipiellen Forderung streng festzuhalten. Dagegen wird bei Verhältnissen im grossen ein gewisser Keimgehalt des filtrierten Wassers auch bei vollkommen wirksamer Filtration unvermeidlich und deshalb — im Sinne eines nicht zu beseitigenden Versuchsfehlers — in praxi zuzulassen sein. Die Gröfse desselben hängt von den äufseren Verhältnissen ab.“

„7. Für eine normal betriebene Sandfiltration ist der zulässige Keimgehalt nach den bisherigen Erfahrungen auf 50 bis höchstens 150

pro 1 ccm des frisch filtrierten Wassers und auf höchstens 300 pro 1 ccm im Leitungswasser der Stadt festzusetzen."

„8. Das Grundwasser ist im allgemeinen als wirksam filtriert und gegen das Hineingelangen von Infektionsstoffen hinreichend geschützt und daher, sofern eine Verunreinigung bei der Entnahme ausgeschlossen erscheint, als zum menschlichen Gebrauch geeignet zu betrachten."

„9. Die Mehrzahl der heute vorhandenen gewöhnlichen Brunnen (offenen und mangelhaft geschlossenen Kesselbrunnen) gewährt, auch bei vorzüglich filtriertem Grundwasser, keinen hinreichenden Schutz gegen das nachträgliche Hineingelangen von Infektionsstoffen, ja erscheint geradezu, bei der Nähe des menschlichen Haushaltes der Gefahr einer Infektion, zumal in Zeiten einer Epidemie, in hohem Mafse ausgesetzt. Ein allgemeiner Ersatz derselben durch geschlossene Röhrenbrunnen erscheint daher dringend erforderlich. Um eigentliche, die erste durchlässige Bodenschicht durchdringende Tiefbrunnen braucht es sich dabei keineswegs zu handeln, vielmehr darf nach den bei der künstlichen Sandfiltration gemachten Erfahrungen die filtrierende Kraft einer nur wenige Meter dicken Bodenschicht im allgemeinen, und vorbehaltlich der speziellen Prüfung im Einzelfalle, als ausreichend angesehen werden."

„10. Röhrenbrunnen sind wie künstliche Filtrieranlagen zu beurteilen. Die bakteriologische Untersuchung ist dabei von entscheidender, die chemische von untergeordneter Bedeutung. An die filtrierende Kraft derselben sind mindestens die gleichen Ansprüche zu stellen, wie an eine grofse Filtrieranlage. Der — in dem früher erläuterten Sinne — zulässige Keimgehalt ist daher auch bei Röhrenbrunnen, vorbehaltlich weiterer Erfahrungen, auf 50 bis höchstens 150 pro 1 ccm festzusetzen."

„11. Auch der günstigste Ausfall beweist nichts für die Güte des Wassers, so lange die Möglichkeit einer sekundären Verunreinigung des Brunnens jederzeit gegeben ist. Die Aufstellung bestimmter Kriterien für die Güte des Wassers ist daher in solchen Fällen aussichtslos. Mit dieser Einschränkung und lediglich im Sinne einer Minimalforderung müssen an derartige hygienisch mangelhafte Brunnen, falls sie überhaupt noch benutzt werden sollen, abgesehen von dem auch in diesem Falle unerläfslichen, durch die bakteriologische Untersuchung zu führenden Nachweis einer wirksamen Filtration, noch besonders strenge Anforderungen in chemischer Beziehung gestellt werden. Die zulässige bakteriologische Maximalgrenze erscheint mit 300 Keimen pro 1 ccm —

selbstverständlich nach genügenden Abgängen des Brunnens — als nicht zu niedrig gegriffen. In chemischer Beziehung kommt besonders der Gehalt an Chloriden, salpetriger Säure und — wenigstens bei Flachbrunnen — an Ammoniak in Betracht. Eine generelle Formulirung der chemischen Anforderungen und die Aufstellung allgemein giltiger chemischer Grenzwerte für das Brunnenwasser erscheint nicht angängig, vielmehr mufs die Beurteilung dem speziellen Falle vorbehalten bleiben, da die chemischen Befunde nur eine relative Bedeutung haben."

„12. Die Beziehungen der Bakterien und speziell der organisierten Infektionsstoffe zum Wasser als einem je nach seiner chemischen Zusammensetzung besseren oder schlechteren Nährboden für dieselben sind noch zu unvollständig bekannt, um daraus bestimmte hygienische Anforderungen an die chemische Zusammensetzung des Wassers abzuleiten. Dieser Gesichtspunkt muss daher für die hygienische Beurteilung des Wassers vorläufig aufser Betracht bleiben." (Zeitschrift für Hygiene II, p. 401 bis 488, Archiv d. Pharm. 1888, Bd. 226, p. 468 u. f.)

Diese umfangreiche Arbeit von Plagge und Proskauer beschäftigt sich mit beiden Untersuchungsweisen des Wassers, der bakteriologischen und chemischen, vertritt aber im allgemeinen mehr die Bedeutung der ersteren, wobei wiederum annähernde Grenzzahlen, wenn auch noch so umschrieben, ausgesprochen werden. Den Folgerungen stimme auch ich vollkommen bei und namentlich der bestimmten Aussprache, dafs (§ 11) „auch der günstigste Ausfall der Untersuchung (bakteriologischen) nichts beweist für die Güte eines Brunnenwassers, so lange die Möglichkeit einer sekundären Verunreinigung des Brunnens jederzeit gegeben ist" u. s. w. Die gleiche Folgerung wird dann wiederholt bei den chemischen Prüfungen ausgesprochen, indem hier noch weit weniger eine schädliche Wirkung nachgewiesen werden kann, wenn nicht ganz ungewöhnliche Verunreinigungen vorliegen.

Das Ergebnis wäre demnach, dafs chemische wie bakteriologische Untersuchungen durchaus nicht gestatten, über die gesundheitliche Wirkung einer Wasserprobe ein anderes Urteil zu fällen, als das der augenblicklichen Mischung der gesendeten Probe, weshalb in jedem Falle ein weitergehendes Urteil vermieden werden soll. Dafs die bakteriologischen Untersuchungen für die hygienische Beurteilung einer Wasserprobe einen gröfseren Wert besitzen, als der augenblickliche chemische Befund, ist selbstverständlich, da die beobachtete Übertragung ansteckender Krankheiten auf Verbreitung und Aufnahme derartiger niedrigsten Organismen

zu beruhen scheinen und es nunmehr auch wiederholt gelungen ist, schädliche Formen im Wasser nachzuweisen, welches als Trinkwasser benutzt wurde und bei dessen Nichtgebrauch der Epidemie sofort Schranken gesetzt wurden.

Anders gestaltet sich aber die Lage, wenn es sich darum handelt, eine Wasserleitung oder Versorgung mit Trinkwasser herzustellen! Hier entscheidet die bakteriologische Untersuchung unter Umständen gar nichts! Ein augenblicklicher günstiger Befund hat ebensowenig Bedeutung wie ein ungünstiger, der letztere würde nur Anlafs geben, zu Filtereinrichtungen zu schreiten oder anderweitige Vorkehrungen zu treffen, um die Bakterien zu beseitigen. Der günstige Befund besagt durchaus nicht, dafs er so bleibe! Mit vollstem Recht betonen die Herren wiederholt, dafs es vor allem darauf ankomme, sekundäre Verunreinigungen fernzuhalten. „Alles Oberflächenwasser — wozu in diesem Sinne auch das Flufswasser gehört — ist als infektionsfähig anzusehen“ (§ 2). Und folgend wird dann die Reinigung durch Filtration hervorgehoben, im grofsen wie im kleinen, wo die Hausfilter empfohlen werden, welche vermögende Leute sich ja anschaffen können. Hier treten nun die Beschlüsse der Wiener Kommission schärfer ein, indem dieselben besagen: 5. der chemische Bestand sowie die Temperatur soll in den verschiedenen Jahreszeiten nur innerhalb enger Grenzen schwanken. 6. Verunreinigende Zuflüsse jeder Art sollen ferngehalten werden. 9. Filtriertes Flufswasser, wenn es jederzeit frei von Trübungen erhalten werden kann, ist zu den Gewerbebetrieben geeignet, aber wegen der nicht erfüllten Bedingungen in 5 und 6 als Trinkwasser nicht anwendbar.

Deshalb verlangt die Wiener Kommission weiches Quellwasser, und vergleicht man die von Plagge und Proskauer gestellten Forderungen mit denjenigen für reines Quellwasser, so ist dies sicher am geeignetsten in jeder Beziehung. Das Quellwasser wird durch Filtration und chemische Umbildung gewaltiger Erdmassen gereinigt und entspricht dann in der Mischung dem waltenden Gebirge und dem sonstigen örtlichen Vorkommen. Festzustellen, ob ein Quellwasser dem örtlichen Gebirgsvorkommen entspreche, ob überhaupt Quellwasser vorliege, ist die Aufgabe der chemischen Untersuchung und, wenn erwiesen, der sicherste Anhalt für den Ausschlufs der Verunreinigungen überhaupt, da es nur nötig ist, die Quelle gut zu fassen, um alle möglichen Zuflüsse von aufsen abzuhalten. Die Einrichtung von Filtration im benötigten Falle hat stets das Bedenken, dafs bei unachtsamer Handhabung das Filter nicht

oft genug erneuert wird. Die Filter werden und müssen sich allmählich mit Stoffen der verschiedensten Art beladen, namentlich den leicht zersetzbaren, sog. organischen Verbindungen, und werden dann geradezu Speicher und Nährboden für Bakterien u. dergl., so dafs, wie oft erwiesen, sie bakterienreicheres Wasser liefern, als ihnen zufliefst!

Hiermit stimmen auch die Aussprüche von Plagge und Proskauer völlig überein, sie verlangen demgemäfs eine bestimmte Grenze (Grenzzahl) für die Zahl der Pilzkolonien und setzen, sehr vorsichtig stets umschrieben, die genaueste Prüfung auf derartige Organismen voraus, erklären auch, dafs Flufswasser, wie das Wasser der Pumpbrunnen, demnach Grundwasser, stets infektionsverdächtig sei.

Nun wird aber kein Unterschied zwischen Grundwasser und Quelle gemacht, während ersteres das Ergebnis der nächsten Umgebungen unterirdisch sich sammelnder Wasser ist, letztere der Ausflufs weit gröfserer ausgedehnter Erdschichten, welche oft bei Erbohrung im Flachlande in gewaltigen Massen zu Tage treten und ununterbrochen gleiche Mischung und oft auch gleiche Stärke zeigen. Es sind hierzu keineswegs Tiefbohrungen notwendig, am häufigsten treten die Quellen zu Tage oder bahnen sich in den oberen Erdschichten auch unterirdisch Wege zum Fluss oder Bach, so dafs es stets angezeigt ist, in deren Nähe, entfernt von bewohnter Gegend, zu suchen, nicht in unmittelbarer Nähe des öffentlich fliefsenden Wassers, sondern so gelegen, dafs der Zutritt desselben abgeschlossen erscheint. Selbst in den flach gelegenen Moorgegenden Ostfrieslands u. s. w. treten völlig reine Quellen mitten im Moor zu Tage und werden dann als Trinkwasser benutzt. An einigen Stellen ist die Zahl und dauernde Ergiebigkeit so grofs, dafs man jetzt in dem klaren, farblosen Ablauf Forellen zieht. Ob Quell-, ob Flufswasser, ob Grund- oder einfaches Schichtwasser vorliegt, entscheidet die chemische Untersuchung, und die dazu gegebenen Grenzzahlen bieten die geeignete Handhabe zur Beurteilung vom wissenschaftlichen Standpunkte aus. Wird thatsächlich Quellwasser erreicht, wie die Wiener Kommission es verlangt, und nur darauf können sich die sogenannten Grenzzahlen beziehen, so ist hygienisch das Wünschenswerteste erreicht, und sollten diese wichtigen Voruntersuchungen niemals unterbleiben, weder durch die Massenfrage verhindert werden, noch durch das Begehren für technische Zwecke. Die hygienische Forderung mufs bleiben, ein möglichst reines und gleichbleibendes, äufseren Zuflüssen nicht zugängliches Nahrungsmittel zu schaffen; werden reine Quellen erreicht, so ist jede Filtration

unnötig und eine Sicherheit gegeben, wie sie sonst nicht erhalten werden kann. Hierzu müssen sich alle hygienischen Sachverständigen die Hand reichen und gemeinsam arbeiten; die Forderungen zu mäfsigen, wird dann immer noch häufig genug notwendig werden. Filtrationsanlagen aber da anzulegen, wo es möglich ist, Quellen zu erreichen, widerspricht diesen einfachen Grundlagen zur Beurteilung des Trinkwassers.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Zur Bereitung von Aqua chlorata eignet sich nach Stein in vorzüglicher Weise der jetzt im Handel vorkommende Chlorkalk in harten Würfeln. Man beschickt die mittlere Kugel eines Kipp'schen Apparates mit einigen dieser Würfel und gibt in die obere Kugel verdünnte Salzsäure (1:10); durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes leitet man die Entwickelung eines ganz gleichmäfsigen Chlorstromes ein und kann so innerhalb kürzester Zeit ein revisionsfähiges Chlorwasser gewinnen. Selbstverständlich kann man statt des Kipp'schen Apparates auch einen gewöhnlichen Gasentwickelungskolben mit Trichterrohr verwenden, man darf in diesem Falle aber, um eine zu stürmische Entwickelung von Chlor zu verhüten, die Säure nur in sehr kleinen Portionen zufliefsen lassen. *(Pharm. Centralh. 29, p. 547.)*

Arsenhaltiges Glycerin. Jahns in Göttingen teilt mit, dafs bei der Prüfung eines Glycerins, welches als „purissimum destillatum" geliefert war, sich dasselbe als stark arsenhaltig erwiesen habe. Da die betreffende Firma noch an weitere Abnehmer von derselben Ware abgegeben haben dürfte, so ist eine spezielle Prüfung des Glycerins auf diese gefährliche Verunreinigung dringend anzurathen. *(Pharm. Zeit. 33, p. 652.)*

Hydrargyrum carbolicum, Hydrargyrum phenylicum, Quecksilberphenolat. Unter diesen Namen (vergl. Archiv, Band 225, p. 405) sind Präparate im Handel, welche sowohl in ihrem Quecksilbergehalte von einander abweichen, wie auch in ihren äufseren Eigenschaften Verschiedenheiten zeigen. Nach H. Andres erhält man ein Präparat, welches genau der Formel $(C_6H_5O)_2Hg$ entspricht, wenn man eine alkoholische Lösung von Kaliumphenolat mit alkoholischer Sublimatlösung fällt. Das Kaliumphenolat stellt man dar, indem man 94 Teile krystallinisches Phenol und 56 Teile Kaliumhydroxyd in 90proz. Weingeist löst, die Lösung auf dem Wasserbade bis zur dicken Syrupkonsistenz eindampft und dann über Schwefelsäure zur Trockne bringt. Von diesem Phenolkalium löst man 100 Teile in Alkohol, filtriert die Lösung und fällt das Filtrat mit einer alkoholischen Lösung von 112 Teilen Sublimat. Der entstandene orangefarbene Niederschlag wird auf einen Filter gesammelt, zunächst mit 60proz. Weingeist gewaschen, bis Silbernitrat nur noch eine schwache Chlorreaktion ergibt, dann mit absolutem Alkohol, bis Schwefelwasserstoff kein Quecksilber mehr anzeigt, und schliefslich im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Das so erhaltene Quecksilberphenolat ist ein amorphes, ziegelrotes Pulver von schwachem Phenolgeruch; es löst sich leicht in heifser Salzsäure und Salpetersäure, ist aber unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Es enthält, der oben angegebenen Formel entsprechend, 51,68 Proz. Quecksilber. — Das von Merck in den Handel gebrachte Präparat, dessen Darstellungsweise unbekannt ist und das aus farblosen krystallinischen Nadeln besteht, die in Wasser und Schwefelkohlenstoff unlöslich, in Äther und heifsem Alkohol aber löslich sind, ist nach H. Andres kein wahres Quecksilberphenolat. *(Pharm. Zeit. f. Rufsl. 27, p. 625.)*

Hydrargyrum salicylicum, Quecksilbersalicylat. Zur Darstellung dieses Präparates (vergl. Archiv d. B., p. 319) empfiehlt J. Kranzfeld folgendes Verfahren als bequem und sicher: Man löst 271 g (1 Molekül) Quecksilberbichlorid in heifsem Wasser und fällt die filtrierte Lösung mit Natronlauge aus; nachdem das gefällte Quecksilberoxyd gut ausgewaschen worden ist, bringt man es in einen nicht zu grofsen Kolben, übergiefst mit etwas Wasser, erhitzt auf dem Wasserbade und fügt nun in kleinen Portionen 138 g (1 Molekül) Salicylsäure hinzu. Nach mehrstündigem Erhitzen und öfterem Umschütteln verschwindet die gelbe Farbe des Quecksilberoxyds und geht in die weifse des Quecksilbersalicylats über. Das Ende der Reaktion wird, neben der Farbenveränderung, noch dadurch kontrolliert, dafs eine Probe sich vollständig in Natronlauge lösen mufs; sollte dies nicht der Fall sein, so mufs noch etwas Salicylsäure hinzugegeben werden. Nach dem Erkalten wird das gebildete Quecksilbersalicylat mit Alkohol gut ausgewaschen und dann bei mäfsiger Wärme getrocknet; es stellt ein weifses, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, fast unlöslich in Wasser und Alkohol, aber leicht und völlig löslich in Natronlauge. *(Pharm. Zeit. f. Rufsl. 27, p. 641.)*

B. Fischer gibt in der neuesten (dritten) Auflage seines Buches „Die neueren Arzeneimittel“ eine ähnliche Vorschrift zur Bereitung des Quecksilbersalicylats: Man löst 1 Teil Sublimat in 100 Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, fällt mit Natronlauge im Überschufs, wäscht das entstandene Quecksilberoxyd sorgfältig aus, entwässert es durch Pressen zwischen Fliefspapier, reibt es dann mit Alkohol an und trägt es in kleinen Portionen in eine heifse Lösung von 2 Teilen Salicylsäure in 20 bis 30 Teilen Alkohol ein, wobei man sich zweckmäfsig eines Rundkolbens mit Rückflufskühler bedient. Man setzt das Erhitzen fort, bis das gelbe Quecksilberoxyd völlig in ein rein weifses Pulver verwandelt ist, und verfährt dann damit, wie vorher angegeben.

Hydroxylamin als Arzeneimittel. Nachdem das wichtigste Salz des Hydroxylamins (vergl. Archiv Band 224, p. 716), das salzsaure Hydroxylamin oder Hydroxylammoniumchlorid $NH_2 . OH . HCl$ als Reduktionsmittel in der Photographie und analytischen Chemie empfohlen worden war, wurden mit demselben, eben seiner reduzierenden Eigenschaften wegen, auch therapeutische Versuche angestellt. Nach Ansicht von C. Binz „dürfte dasselbe wohl die Pyrogallussäure und das Chrysarobin in der Dermatologie zu ersetzen vermögen; es ist stark reduzierend wie diese und hat den Vorzug, die Haut, die Wäsche und das Verbandmaterial unverfärbt zu lassen“.

C. Schwarz stellt die Anforderungen zusammen, welche an das Präparat seitens des Apothekers zu machen sein würden, falls dasselbe in den Arzeneischatz eingeführt werden sollte. Das salzsaure Hydroxylamin kann je nach der Darstellungsmethode verunreinigt sein durch freie Salzsäure, Eisen, Chlorammonium und Chlorbaryum. Die freie Salz-

säure läfst sich durch Lackmus nicht nachweisen, weil das Salz an und für sich Lackmus stark rötet, dagegen sehr leicht durch Kongopapier, welches durch eine Lösung des Hydroxylammoniumchlorids nicht gebläut werden darf. Auf Eisen und Chlorbaryum ist wie gewöhnlich zu prüfen, auf Chlorammonium durch alkoholische Platinchloridlösung, welche in der alkoholischen Lösung des Salzes keine Fällung hervorrufen darf.

Zur weiteren Beurteilung der Reinheit des Präparates dienen die mafsanalytischen Bestimmungen der Salzsäure und des Hydroxylamins. Die Salzsäure wird in der mit Phenolphtaleïn tingierten Lösung des Salzes mittels Normalkalilauge bestimmt: 0,695 g salzsaures Hydroxylamin, in 20 ccm Wasser gelöst, dürfen nicht mehr als 10 ccm Normalkalilauge bis zur bleibenden Rötung verbrauchen; der Farbenwechsel tritt bei reinen Präparaten plötzlich, ohne jeden Übergang, ein.

Die Bestimmung des Hydroxylamins gründet sich auf dessen Verhalten gegen Jodlösung. Salzsaures Hydroxylamin wird nämlich durch Jodlösung unter Bildung von Jodwasserstoff glatt in Stickoxydul, Wasser und Salzsäure zerlegt, sofern die Titration bei Gegenwart von Kaliumbikarbonat vorgenommen wird:

$$2NH_2OH \,.\, HCl + 4J = N_2O + H_2O + 2HCl + 4HJ$$

4 Atome Jod entsprechen 2 Mol. salzsauren Hydroxylamins, mithin verhält sich das Hydroxylamin der Jodlösung gegenüber bivalent oder 1000 ccm $^1/_{10}$-Jodlösung entsprechen 3,475 g und 1 ccm $^1/_{10}$-Jodlösung entspricht 0,003475 g salzsauren Hydroxylamins. Zur Ausführung der Titration werden zu 20 ccm der Hydroxylammoniumchloridlösung (3,475 g Salz mit Wasser zu 1 Liter) 1,5 g gepulvertes Kaliumbicarbonat gegeben und zu dieser Lösung direkt in einem Strahle 25 ccm $^1/_{10}$-Jodlösung hinzugelassen. Es resultiert eine bräunlich gefärbte Flüssigkeit, in welcher die überschüssige Jodlösung durch Zufügen von 6 ccm $^1/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung entfärbt und nach Zusatz von einigen Tropfen Stärkelösung mit $^1/_{10}$-Jodlösung bis zum Eintritt einer blauen Farbe titriert wird. Bei zwanzig Versuchen waren nach Abzug der der Jodlösung gleichwertigen Natriumthiosulfatlösung im Mittel genau 20 ccm $^1/_{10}$-Jodlösung für 20 ccm der Hydroxylammoniumchloridlösung erforderlich, so dafs diese Methode wohl mit Recht als eine vollkommen zuverlässige bezeichnet werden kann. *(Pharm. Zeit. 33, p. 659.)*

Jodoform mit Creolin. An Stelle des Seite 794 beschriebenen Jodoform. bitumin. schlägt R. Jacksch vor, dem Jodoform einen kleinen Zusatz von Creolin zu geben, weil dasselbe nicht nur die Desodorierung des Jodoforms, sondern auch dessen Desinfektion bewirke. Creolin sei das anerkannt beste Antisepticum, es übe keinerlei toxische Wirkung auf höhere Organismen aus (die sogenannte Ungiftigkeit des Creolins ist durch neuere Untersuchungen ernstlich in Frage gestellt worden!) und sehr wenig davon sei notwendig, um den beabsichtigten Zweck zu erreichen. Er empfiehlt, das Jodoform mit 1 bis 2 Proz. Creolin gut zu verreiben, es resultiert ein bräunliches Pulver von schwach aromatischem Geruche. *(Pharm. Post 21, p. 629.)*

Lipanin und Leberthran. Wie auf Seite 320 d. B. des „Archiv" berichtet worden ist, hat v. Mering als zweckmäfsigen Ersatz des Leberthrans ein Präparat — Lipanin — empfohlen, welches aus feinem Olivenöl mit 6 Proz. freier Ölsäure besteht und sich nach den inzwischen gemachten Erfahrungen als sehr brauchbar erweist. Zur weiteren Klarlegung der verschiedenen Eigenschaften des hellen Dampfthrans und des dunklen Leberthrans und in Entgegnung auf die von Unger (vergl. „Archiv" p. 605) über das Lipanin gemachten abfälligen Bemerkungen hat v. Mering aus frischen Lebern verschiedener Fischsorten durch vor-

sichtiges Schmelzen im Wasserbad und Filtrieren Leberthran hergestellt und hierbei konstatiert, dafs das Leberfett der Fische in der That fast neutral reagiert; so zeigte frischer Schellfischleberthran nur 0,2 Proz., frischer Turbotleberthran 0,24 Proz. und frischer Katzenhaileberthran 0,18 Proz. freier Fettsäure (Ölsäure). Dagegen ergaben Versuche, zu denen gefaulte Lebern Verwendung fanden, dafs die grofsen Mengen freier Fettsäuren in den dunklen Thransorten, wie bisher auch bereits angenommen wurde, auf Spaltung der Leberfette durch die Fäulnis zurückzuführen sind. Dafs überdies in dunklen Leberthransorten Ptomaïne vorhanden sind, welche bei der Fäulnis von Eiweifs sich bilden und von denen einige giftig wirken, ist ebenfalls früher schon nachgewiesen worden, es war dies aber wieder ein Grund, ein Präparat mit einem hohen Gehalte an freier Ölsäure, wie es das Lipanin ist, als Ersatzmittel des Leberthrans vorzuschlagen.

Indem Unger das Lipanin als ein gewissermafsen ranzig gemachtes Olivenöl bezeichnet, verwechselt er, wie viele andere, den Begriff „ranzig" mit freier Fettsäure (Ölsäure). Freie Fettsäuren sind in reinem Zustande geruch- und geschmacklos, beim Stehen an der Luft aber und unter der Einwirkung des Lichtes nehmen sie bald einen unangenehmen Geruch und kratzenden Geschmack an, d. h. sie werden „ranzig". Ranziges Olivenöl (mit 1 bis 2 Proz. freier Säure) schmeckt scharf, kratzend und bewirkt schon in relativ kleinen Mengen Durchfall, Lipanin (mit 6 Proz. Säure) dagegen schmeckt milde und angenehm, wie bestes Olivenöl, wird selbst in sehr grofsen Gaben vollkommen resorbiert und ist ohne Wirkung auf den Stuhlgang.

Der von Unger gemachte Vorschlag, bei der Darstellung des Leberthrans die Gallblassen mit zu verarbeiten, weil nach seiner Meinung die Gallensäuren die Leichtverdaulichkeit des Leberthrans mit bedingen, beruht auf falschen Voraussetzungen. Gallsäuren sind im Leberthran wie in allen fetten Ölen überhaupt nicht löslich, und wenn es möglich wäre, einen Leberthran zu bereiten, welcher Gallensäuren enthielte, so würde dies keine Verbesserung, sondern eine Verschlechterung des Leberthrans bedeuten, weil die Gallensäuren und ihre Salze bei Einführung in den Magen erfahrungsgemäfs Erbrechen und Durchfall hervorrufen. *(Pharm. Zeit. 33, p. 658.)*

Mel depuratum. Gegen die von G. Becker (vergl. „Archiv" d. B., p. 606) empfohlene Vorschrift zur Darstellung von Mel depuratum hatte T. Goldmann („Südd. Apoth.-Zeit.") eingewendet, dafs das fertige Präparat wechselnde Mengen von Alkohol enthalte, die auch durch längeres Erwärmen im Wasserbade nicht entfernt werden können; selbst durch längeres Kochen über freiem Feuer gelinge es nicht, allen Alkohol zu verjagen, vielmehr gebe das Präparat immer noch die Jodoformreaktion. Hierzu bemerkt die „Pharm. Zeit.", dafs die Becker'sche Vorschrift inzwischen mehrfach als eine sehr praktische empfohlen wurde und dafs auch der von Goldmann erhobene Einwand so lange als unzutreffend zurückzuweisen sei, als sich derselbe zum Nachweise des Alkohols lediglich der Jodoformreaktion bedient. Denn es ist eine genügend bekannte Thatsache, dafs nicht blos Alkohol und Aceton, sondern auch eine Reihe anderer Substanzen, z. B. die Kohlehydrate, und somit auch der Honig, beim Erwärmen mit Natriumcarbonat und Jodoform sehr glatt Jodoform geben. Aus diesem Grunde dürfe man im Honig den Alkohol nicht durch die Jodoformreaktion nachweisen wollen.

Andererseits teilt E. Dieterich auf Grund seiner grofsen Erfahrungen mit, dafs das Becker'sche Verfahren deshalb nicht zu empfehlen sei, weil der Weingeist aus dem Honig einen gewissen Anteil Wachs aufnehme und dieses jedwedes Filtriermaterial sehr bald derart verstopfe, dafs die

Filtration im höchsten Grade aufhältlich sei. Überdies erscheint es sehr fraglich, ob bei der Reinigung mit Spiritus die die Gärung erzeugenden Stoffe aus dem Honig entfernt würden.

Zur Prüfung der ätherischen Öle auf Weingeistgehalt empfiehlt H. Hager eine Schüttelprobe mit Glycerin; das Glycerin entzieht nämlich allen leicht- und dünnflüssigen ätherischen Ölen den ihnen beigemischten Weingeist total und vermehrt damit sein Volumen. Man gibt in einen engen Probiercylinder eine 3 bis 4 cm hohe Glycerinschicht (am besten verwendet man das offizinelle Glycerin), bezeichnet das Niveau derselben genau mit einem Tintenstrich und hierauf eine 6 bis 8 cm hohe Schicht des zu untersuchenden ätherischen Öles, das Niveau derselben ebenfalls mit einem Strich markierend. Nun schüttelt man fünf Minuten lang kräftig durcheinander, stellt dann bei Seite, bis eine völlige Scheidung stattgefunden hat, und mifst nun abermals die beiden Flüssigkeitssäulen (volumetrische Bestimmung). Oder man nimmt zuvor die Tara des Cylinders, gibt gewogene Mengen sowohl vom Glycerin wie auch vom Öle hinein, schüttelt etc.; sobald sich die beiden Flüssigkeiten wieder glatt geschieden haben, hebt man das Öl mit einer Pipette ab. Der Gewichtsverlust des Cylinders gibt die Menge des von Weingeist befreiten Öles und die Gewichtsvermehrung der Glycerinschicht die Menge des Weingeistes an, welche dem Öle entzogen wurde (quantitative Bestimmung). *(Pharm. Zeit. 33, p. 650.)* — Die Methode sieht sehr plausibel aus, da Verfasser aber mit Zahlen belegte Versuche nur mit einer ad hoc gemachten Mischung aus 2 Teilen Citronenöl und 1 Teil Weingeist angestellt hat, so kann natürlich dem Verfahren ein bestimmter Wert vorläufig nicht beigemessen werden.

Verfälschung von Vanillin. Der Nachweis einer Verfälschung des Vanillins mit Benzoësäure, wie sie thatsächlich vorkommt, kann schon durch das Mikroskop geführt werden, da Vanillin in Nadeln, Benzoësäure aber in leicht erkennbaren Plättchen krystallisiert. Zieht man ein solches Gemisch mit dünner Natriumcarbonatlösung aus, so geht die Benzoësäure in Lösung. Das Filtrat gibt nach dem Neutralisieren durch Salzsäure mit Eisenchlorid einen rehbraunen Niederschlag von Ferribenzoat und auf Zusatz eines Überschusses von Salzsäure fällt die in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Benzoësäure aus. Behandelt man diese oder das ausgefällte Ferribenzoat mit verdünnter Schwefelsäure und Magnesiumband, so wird die Benzoësäure zu Benzaldehyd reduziert, welches sich durch seinen charakteristischen Bittermandelölgeruch zu erkennen gibt. *(Gehe's Handelsbericht durch Pharm. Centralh.)*

Über Vaselin. Unter dem Namen „viscoses Naturvaselin“ bringt eine österreichische Fabrik ein aus galizischem Rohmaterial hergestelltes Vaselin in den Handel, welchem G. Vulpius eine warme Empfehlung zu teil werden läfst. Das neue Präparat macht das amerikanische Vaselin ganz und gar entbehrlich, denn es ist ihm in allen wesentlichen Punkten (Zähigkeit und Gleichartigkeit) weit voraus. Es ist frei von Säure, vollkommen geruchlos, ohne jede Spur einer körnigen oder krystallinischen Struktur, schmilzt bei 36°. Infolge seiner aufserordentlichen Zähigkeit gibt es auch mit beigemischten spezifisch schweren Körpern (Jodoform, Quecksilberoxyd etc.) vorzüglich haltbare Salben, ebenso wie sich ihm viel erheblichere Mengen von Salzlösungen beimengen lassen, als bisher bei anderen Vaselinsorten zu erreichen war. Über 10 Proz. Wasser, mehr als 15 Proz. Weingeist und Glycerin, sowie noch weit gröfsere Mengen Öl lassen sich ihm ohne jede Schwierigkeit und ohne Störung in der Gleichförmigkeit der Masse einverleiben. Es ist zu wünschen, dafs es noch gelingen möge, ohne Beeinträchtigung der

wasserbindenden Kraft und ausgezeichneten Konsistenz des neuen Vaselins, die gelbe Färbung zu beseitigen, womit dann ein Präparat geschaffen wäre, welches ausnahmslos als Salbenkörper (insbesondere auch für Jodkaliumsalbe an Stelle des jetzigen Ung. Paraffini) verwendet werden könnte. *(Pharm. Centralh. 29, p. 545.)* *G. H.*

Toxikologie.

Über die Anwesenheit von Tyrotoxikon im giftigen Eis und in giftiger Milch und seine wahrscheinliche Beziehung zur Cholera-Infektion. Von Prof. V. C. Vaughan. Bei einer Reihe von Vergiftungen nach dem Genusse von Vanille-Eis konstatierte Verfasser, dafs nicht die absolut giftfreie Vanille, sondern die beigefügte Milch dieselben verursacht hatte, indem derselben, durch Stehenlassen an einem unpassenden Ort, vor dem Gefrieren Gelegenheit gegeben war, Tyrotoxikon zu entwickeln. Dies letztere konnte chemisch und durch Vergiftungsversuche bei Tieren nachgewiesen werden. Der Nachweis dieses Ptomaïns gelingt nach folgender Methode: Die Milch wird gerinnen gelassen, dann filtriert, das Filtrat durch Kalilauge schwach alkalisch gemacht und mit der gleichen Menge von reinem wasserfreien Äther geschüttelt, und nach einigen Stunden ruhigen Stehens die Ätherschicht mit einer Pipette abgehoben. Der Rückstand wird nun wiederholt mit Äther ausgezogen und aus allen Ätherextrakten durch Verdunstung des Äthers das Tyrotoxikon in nadelförmigen Krystallen gewonnen. Die Symptome einer Vergiftung mit Tyrotoxikon und bei Kindercholera haben eine unverkennbare Ähnlichkeit. *(Archiv f. Hyg. 1887, p. 4; Centralbl. f. d. ges. Therapie 1888, p. 3; Med.-chirurg. Rundschau 1888, p. 7.)*

Über die Giftigkeit der exhalierten Luft. Von Brown-Séquard. Verfasser hat bereits früher den Nachweis geführt, dafs die ausgeatmete Luft giftig wirkt, doch ist es ihm noch nicht gelungen, das giftige Prinzip zu isolieren. Verfasser glaubt, dafs jenem Prinzip eine immense Giftigkeit innewohne, so dafs 1 mg des Stoffes wohl einen Menschen töten könne. Injiziert man einem Tiere Injektionsflüssigkeiten, in denen dies giftige Prinzip enthalten ist, so entsteht eine Entzündung an der Einspritzungsstelle und im Anschlufs daran eine Encephalitis, die besonders an den über der Schädelbasis liegenden Teilen des Gehirnes intensiv ist. *(Allg. med. Centr.-Zeit. 1888, p. 13; Med.-chirurg. Rundschau 1888, p. 7.)*

Einen Fall von Chromsäurevergiftung bei Applikation der Chromsäure auf Zahnfleisch schildert Tisné und bemerkt, dafs die Therapie, welche in Verabreichung von Milch, Albumin und Champagner besteht, sehr bald zur Besserung des Befindens führte. *(Durch Med.-chirurg. Rundschau 1888, p. 14.)* *P.*

Hygiene.

Eine neue Methode, Bakterien und Pilzsporen in der Luft nachzuweisen und zu zählen. Von R. J. Petri.

Verfasser stellt folgende Forderungen für eine genaue Luftuntersuchung auf Pilze: Es sind nur die Aspirationsmethoden in Anwendung zu bringen, um die in Frage gekommene Luftmenge genau abmessen zu können, und mufs die Entnahme der Luft mit möglichst grofser Geschwindigkeit geschehen; die in der fraglichen Luftmenge enthaltenen Keime müssen vollständig zur genauen Zählung aufgefangen werden, um zu gut isolierten

Kolonien auswachsen zu können; die entwickelten Bakterien müssen leicht zu untersuchen sein, namentlich zur Auffindung pathogener Spaltpilze. Als Filter benutzte Verfasser Sand, weil man ihn leicht gleichmäfsig und feinkörnig erhalten kann, weil er sich gut in der Gelatine verteilt und sich durch Ausglühen vollständig sterilisieren läfst, aufserdem hat er den Vorzug der Billigkeit. Es empfiehlt sich, denselben durch Aussieben in einer Korngröfse von 0,25 bis 0,50 bis 1,0 mm herzustellen und ihn dann durch Glühen zu sterilisieren. Die Filter sollen eine Länge von 3 cm bei einer Breite von 1,5 bis 1,8 cm haben und das Filterröhrchen, welches die zu untersuchende Luft zu passieren hat, soll eine Länge von 9 cm und einen Durchmesser von 1,5 bis 1,8 cm haben. In das Filterröhrchen werden nun 2 Sandfilter, deren jedes in zwei Drahtnetzstützen liegt, eingesetzt und führt man von jeder Seite eine der kleinen Drahtnetzstützen so ein, dafs sie sich mit ihrem Boden berühren, und läfst dann auf dieselbe je eine 3 cm hohe Sandschicht fliefsen und prefst beide Filter mittels Glasstäben möglichst fest zusammen. Der an den beiden Enden des Filterröhrchens frei bleibende Raum von je 1 cm wird mit festgedrehter Watte vollständig geschlossen. Es wird eine Anzahl solcher Röhrchen hergestellt und dann nochmals im Wärmeschrank sterilisiert. Die Gesamtoberfläche der beiden Sandfilter beträgt, da dasselbe 216 666 Körner enthält, 1 089 175 qmm, also etwas mehr als $^1/_{10}$ qm; die Flächenausdehnung eines solchen Filters, bei welcher ein Korn das andere in einfacher Schicht eben noch berührt, würde sich auf 27,23 qcm berechnen.

Verfasser hat sich zur Aspiration der Luft eine besondere Luftpumpe mit schwingendem Cylinder konstruiert, welche mit drei Huben ein Liter Luft konsumiert, und mit dieser das fertige Filterröhrchen verbunden.

Die zu entnehmende Luftmenge schwankt zwischen 10 und einigen 100 Litern. 100 Liter werden in 10 bis 20 Minuten aufgesaugt.

Die Aussaat der Sandfilter mufs möglichst bald geschehen und wurde als Nährboden Nährgelatine und Agar-Agar verwendet, wobei für jedes Filter 2 Schälchen von 9 cm Durchmesser genügen, jedoch bei keimreicher Luft sind mehrere Filter zur Erleichterung der Zählung der wachsenden Kolonien erforderlich. Der Sand mufs mit besonderer Vorsicht in die Glasschälchen gegossen werden (damit keine Keime entweichen und keine anderen eindringen können) und dann in der hinzugefügten Nährgelatine durch horizontale Bewegungen des Schälchens verteilt werden. 5 bis 6 solcher Schälchen werden dann in eine feuchte Kammer gebracht, damit die Gelatine nicht eintrocknet; der Aufbewahrungsort mufs eine gleichmäfsige Temperatur von 15 ^{0} besitzen. *(Aus Zeitschr. f. Hygiene 1887, 7, durch Med.-chirur. Rundschau 1888, 7.)*

Als Desinfektionsmittel empfiehlt E. Laplace rohe Schwefelsäure und rohe Karbolsäure zu gleichen Teilen. Nach im Berliner hygienischen Institute ausgeführten Versuchen vernichtet diese Mischung in zweiprozentiger Lösung Milzbrandsporen nach 72, in vierprozentiger Lösung nach 48 Stunden, während eine zweiprozentige Kreolinlösung die Milzbrandsproren nicht angreift. Auch die Billigkeit der Mischung macht sie zum Gebrauch empfehlenswert. *(Deutsche Med. Zeitschr. 1888, 7.)*

Bleihaltiges Sodawasser. Der Bleigehalt der Sodawässer soll nach Gawalowski von den Verschlufskapseln der Syphons herrühren, da das Zinn, aus welchem dieselben hergestellt werden, zur Erleichterung des Gusses meist reichlich Blei enthalte. *(Zeitschr. f. Nahrungsmittel, Natur u. Hygiene 1888, 3.)*

Desinfektion von Wohnräumen. S. E. Krupin hat im Alexander-Barackenhospital in St. Petersburg eine Reihe von Desinfektionsversuchen gemacht und empfiehlt auf Grund der dabei gemachten Erfahrungen

folgendes Desinfektionsverfahren: Nachdem die Baracke evakuiert ist, werden die Wäsche, Bettdecken, Matratzen etc. der Kranken im strömenden Dampf desinfiziert, dann die Dielen, Wände und Decken sowie die Möbel der Baracke mit Bürsten abgewaschen und mittels eines Zerstäubungsapparates oder auf eine sonst passende Art mit einer Lösung von 1 ‰ Sublimat (der erst 5 Proz. Karbolsäure zugesetzt werden können) besprengt. Nach dieser Operation wird die Baracke ordentlich gelüftet, wieder in Stand gesetzt und mit Kranken belegt. 14 auf diese Weise desinfizierte Baracken, sowie eine Anzahl städtische Privatwohnungen, in welchen Infektionskrankheiten geherrscht hatten, hatten keine weiteren Erkrankungen aufzuweisen. Das Sublimat ist weder den die Waschung ausführenden Leuten, noch den späteren Bewohnern der betreffenden Räume irgendwie schädlich gewesen. *(Zeitschr. f. Hygiene III, 12, durch Med.-chirur. Rundschau 1888, 10.)* P.

Vom Auslande.

Extract. fluid. Cascarae Sagradae gibt mit Wasser verdünnt sehr unansehnliche Mixturen; um dies zu vermeiden, empfiehlt Dr. Irving (Brit. Med. Journ., p. 691) einen Zusatz von sehr wenig Salmiakgeist, wodurch eine im durchfallenden Lichte klare rote Lösung entsteht, deren Durchsichtigkeit durch einen Zusatz von Geschmackskorrigentien, wie Tinct. Aurantii oder Saccharin, nicht beeinträchtigt wird. Die Extraktlösung kann dann auch mit Eisenpräparaten, wie Ferrum citric. ammoniatum, klar dispensiert werden, eine Kombination liefernd, die mit oder ohne Digitaliszusatz bei Herzschwäche sehr gute Dienste leisten soll.

Dr. Martin berichtet (Lancet, Sept. 1, p. 420), dafs er eine Kombination von Cascara Sagrada mit Natrium salicylicum mit Erfolg gegen rheumatische Schmerzen in solchen Fällen angewendet hat, bei denen eine Verabreichung von Natriumsalicylat allein erfolglos war. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 953, p. 247.)*

Über Verfälschungen des Schweineschmalzes mit Baumwollsamenöl berichtet Mich. Conzoy. Zum Nachweis des letzteren wird folgendes nur wenige Minuten Zeit in Anspruch nehmendes und dabei ganz befriedigende Resultate lieferndes Prüfungsverfahren empfohlen:

Man bereite sich eine Lösung, die 5 Teile Silbernitrat und 1 Teil Salpetersäure (von 1,42 spez. Gewicht) in 100 Teilen rektifiziertem Spiritus von 0,838 spez. Gewicht enthält.

Eine kleine Menge des zu prüfenden Schmalzes wird im Wasserbade geschmolzen und etwa 100 Gran hiervon in ein trockenes Reagenzglas gebracht; man giefst nun etwa 20 Gran der obengenannten Lösung hinzu und hält das Reagenzglas etwa 5 Minuten in siedendes Wasser. Reines Schmalz bleibt vollständig weifs, mit Baumwollsamenöl verfälschtes nimmt je nach der Menge des letzteren eine mehr oder weniger intensive olivenbraune Färbung an, die nach dem Erstarren des Schmalzes am besten bemerkbar ist. Die Anwesenheit von 5 Proz. Baumwollsamenöl verursacht schon eine ziemlich intensive Färbung, aber auch ein Gehalt von nur 1 Proz. läfst sich mit dieser Probe noch deutlich nachweisen. Die Salpetersäure hat den Zweck, etwaige Spuren von Alkalien oder Alkalicarbonaten zu neutralisieren und eine schwache Reduktion des Silbernitrats durch reines Schmalz zu verhindern. Etwa vorhandenes Chlornatrium stört die Reaktion, wird aber leicht erkannt durch den charakteristischen weifsen Niederschlag von Chlorsilber. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 952, p. 237.)*

Über Koagulation des Blutes teilt Mr. Halliburton in „Nature“, Aug. 2, p. 331, einige Resultate einer Untersuchung mit, die darauf gerichtet

war, die Natur des Ferments festzustellen, welches die Umwandlung der fibrinogenen Substanz in Fibrin veranlafst. Es wurde gefunden, dafs Lymphezellen (aus lymphatischen Drüsen) als eines ihrer Zersetzungsprodukte ein eigentümliches Globulin, „Zellglobulin“ genannt, liefern, dem alle diejenigen Eigenschaften zukommen, die bis jetzt dem Fibrinferment zugeschrieben worden sind. Andererseits ist gefunden worden, dafs das Fibrinferment, dargestellt aus dem getrockneten alkoholischen Niederschlage des Blutserums, ein Globulin mit allen Eigenschaften des Zellglobulins darstellt, ebenso wie das mit Salzlösungen aus gewaschenen Blutkuchen dargestellte Fibrinferment.

Das aus Hydroceleflüssigkeit isolierte Serumglobulin unterscheidet sich vom Zellglobulin durch das Fehlen fibrinoplastischer Eigenschaften, weshalb es den Namen Plasmaglobulin erhalten hat. Aber das Serumglobulin aus Blutserum besitzt bestimmte fibrinoplastische Eigenschaften entsprechend der Thatsache, dafs es neben dem inaktiven Plasmaglobulin noch Zellglobulin enthält, herrührend von der Zersetzung der weifsen Blutkörperchen der ursprünglichen Lymphezellen.

Es wird hieraus geschlossen, dafs die Koagulation des Blutes zunächst veranlafst wird durch den Zerfall der weifsen Blutkörperchen, wodurch Zellglobulin gebildet wird, und dafs dann letzteres als Ferment wirkt und die fibrinogenen Substanzen in Fibrin umwandelt, jedoch keinen Bestandteil des gebildeten Fibrins ausmacht. *(Pharm. Journ. Transact. III Ser. No. 949, p. 163.)* *J. Sch.*

C. Bücherschau.

Der Stafsfurt-Magdeburger Laugenkanal. Eine Denkschrift, auf Veranlassung der Salzwerke Aschersleben, Neu-Stafsfurt und Westeregeln ausgearbeitet von Dr. K. Kraut, Geh. Regierungsrat und Professor der Chemie, und W. Launhardt, Geh. Regierungsrat und Professor der Ingenieurwissenschaften an der Königlichen Technischen Hochschule zu Hannover. Darmstadt, C. F. Winter'sche Buchdruckerei, 1888.

Von den Salzen, welche die berühmte Stafsfurter Salzindustrie fördert und verarbeitet, wird das Steinsalz entweder an Ort und Stelle gemahlen und als Speisesalz verkauft oder im ungemahlenen Zustande für Fabrikzwecke versandt. Ein Teil des Kaïnits wird ebenfalls gemahlen und als Düngemittel verkauft, ein anderer wird von den Bergwerken selbst oder in gesonderten Fabriken auf Kaliummagnesiumsulfat oder auf Kaliumsulfat verarbeitet. Der Carnallit, dessen Verarbeitung den ältesten und wichtigsten Teil der Stafsfurter Fabrikindustrie bildet, liefert als verkäufliches Produkt 16 Proz. seines Gewichtes an 80proz. Chlorkalium, welches zur Darstellung von Kaliumnitrat, Kaliumcarbonat und anderen Kaliumsalzen dient; ein Teil des dem Carnallit beigemengten Magnesiumsulfats wird als Blockkieserit in den Handel gebracht, ein anderer Teil wird in Glaubersalz übergeführt. Die übrigen Bestandteile der Carnallitrohsalze sind entweder feste „Löserückstände“, die in das Bergwerk zurückbefördert werden, oder in den „Endlaugen“ aufgelöste Natrium- und Magnesiumsalze, für welche die Industrie bis jetzt keine Verwendung gefunden hat und welche man daher in die Flüsse abfliefsen läfst.

Dafs bei den geradezu kolossalen Mengen dieser Endlaugen Befürchtungen über eine starke Verunreinigung der Flüsse Bode, Saale und Elbe auftraten, ist nicht zu verwundern. Besonders tauchte die Befürchtung auf, die Entwickelung der Salzindustrie werde bald die Stadtverwaltung von Magdeburg aufser Stande setzen, den öffentlichen Elbstrom für die Speisung ihrer Wasserwerke zu benutzen. Die Stadt Magdeburg erhob deshalb Widerspruch gegen die Anlage neuer Chlorkaliumfabriken und erzielte, dafs der konzessionssuchenden Gesellschaft die Beteiligung an der Herstellung eines Laugenkanals zur Abführung der Effluvien aus der Umgegend von Stafsfurt nach der Elbe unterhalb Magdeburgs auferlegt wurde.

Bei den bedeutenden Kosten, die ein solcher Bau verursachen würde, ist zunächst Gewifsheit zu suchen über den Erfolg, der durch denselben erreicht werden kann, also darüber, ob die erwähnte Ableitung der Effluvien die Beschaffenheit des Elbwassers in der erwarteten und gewünschten Weise wird verändern können. Der Beantwortung dieser Frage, welche nur erfolgen kann bei Kenntnis der Zusammensetzung und Menge der Stafsfurter Abflüsse, der Beschaffenheit und Menge des Elbwassers bei Magdeburg und der salzhaltigen Zuflüsse, welche die Elbe und ihre Nebenflüsse **unabhängig** von der Chlorkaliumindustrie oberhalb Magdeburgs aufnehmen, haben sich die Verfasser in ebenso erschöpfender, wie sach- und fachgemäfser Weise angenommen.

Auf Einzelnheiten der interessanten Schrift, welche diese Fragen in den Kapiteln: Zusammensetzung und Menge der Stafsfurter Endlaugen — Elbwasser bei Magdeburg im Jahre 1886 — Folgerungen aus den Untersuchungen des Elbwassers — Zuflüsse der Elbe oberhalb Magdeburg — Vergleich des Wassers der Saale, Bode und Elbe — Die Elbe im Sommer und Herbst 1887 — erledigt, einzugehen, verbietet der Raum. Es sei deshalb die Mitteilung auf die Hauptergebnisse der Untersuchung beschränkt, die sich folgendermafsen gestalteten: Die Elbe führt stets an der linken, Magdeburg begrenzenden, Seite ein an Mineralstoffen reicheres Wasser, als an der gegenüberliegenden Seite. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in der verschiedenen Zusammensetzung einerseits des Wassers, welches die Saale führt, andererseits des Wassers der Elbe, bevor diese die Saale aufgenommen hat. Das Wasser der Saale zeigt schon vor dem Einflusse der Laugen eine bis zu 32° steigende, hauptsächlich durch Gyps bedingte Härte, während das Elbwasser bei Tochheim arm an Mineralstoffen und als weiches Wasser für alle Verbrauchszwecke geeignet ist. Die Abflüsse der Kali-Industrie bilden nur einen kleinen Bruchteil der Mineralstoffe, welche im Saalewasser und demzufolge im linksseitigen Elbwasser enthalten sind, ihre alleinige Ableitung wäre ein zweckloses und widersinniges Unternehmen. Durch ein gufseisernes Rohr würde man die Laugen mit starkem Druck pressen müssen, wollte man Laugen verschiedener Abstammung und Beschaffenheit mit einander vermischt ableiten, so würden balb Absätze und Inkrustationen das Rohr verstopfen. Die Zinsen der Anlage und der Unterhaltungskosten eines offenen Kanals würden aber den Jahresbetrag von nahezu zwei Millionen Mark erreichen! Dagegen kann der Zweck, Magdeburg ein an Mineralstoffen ärmeres Wasser zuzuführen, als die jetzige Leitung, welche das Wasser am linken Ufer schöpft, dadurch erreicht werden, dafs man das Schöpfrohr der Leitung mittels eines an geeigneter Stelle quer durch die Elbe gelegten Rohrstranges bis zum rechten Ufer verlängert. Die Kosten eines solchen Schöpfrohres würden, selbst wenn man dasselbe bis nach Tochheim verlängerte, weniger betragen, als die einjährigen Zinsen der

Anlagekosten und die einjährigen Unterhaltungskosten des Laugenkanals.

Dafs nach diesen Ergebnissen der Untersuchung der Herren Verfasser die Regierung auf dem Bau des Laugenkanals bestehen sollte, ist nicht zu erwarten. Ein sachgemäfses Urteil der Chemie und der Ingenieurwissenschaft hat somit die Vergeudung enormer Summen verhindert.

Geseke. *Dr. Carl Jehn.*

Universal-Pharmakopöe von Dr. Bruno Hirsch. Vandenhoeck & Ruprecht's Verlag, Göttingen, 1888.

Von dem zweiten Band dieses grofs angelegten und in diesen Blättern wiederholt besprochenen Werkes ist soeben die dritte und vierte Lieferung erschienen, somit hat sich die von dem Referenten ausgesprochene Annahme nunmehriger rascher Vollendung des Ganzen bestätigt. Das vorliegende Doppelheft reicht von „Mixtura camphorata“ bis „Pasta caustica“, so dafs man wohl bis zum Frühjahr den Abschlufs erwarten darf. Auch in diesen jüngsten Lieferungen bewährt sich aufs Neue das Geschick des Verfassers, bei einem den verschiedensten Pharmakopöen gemeinsam angehörenden Mittel dasjenige, worin die einzelnen Angaben übereinstimmen, und das, was sie unterscheidet, kurz und präcis hervorzuheben; ganz besonders gilt dieses auch von den allgemeinen Artikeln, wie Olea aetherea, Olea medicinalia und Olea pinguia. Von der Massenhaftigkeit des hier zusammengetragenen Materials erhält man eine Vorstellung, wenn man erfährt, dafs etwa 150 einzelne Olea aufgenommen wurden. Gewifs interessiert es auch, zu sehen, dafs die heutige spanische Pharmakopöe ein „Esipo purificado“ enthält, entsprechend dem Oesypus der Griechen und Römer, und wie dieser aus der Schafwolle durch Waschen und Reinigen mit Wasser in der Wärme erhalten, folglich unserem heutigen Lanolin ganz ähnlich. Während also aus den deutschen Pharmakopöen das Wollfett seit Jahrhunderten verschwunden war, hat es sich in der spanischen, wie es scheint, unausgesetzt behauptet. *Vulpius.*

Beiträge zur Konstitution des Scopoletins. Von Dr. Djuntaro Takahashi. Separatabdruck aus den Mitteilungen der med. Fakultät der kaiserlich japanischen Universität Tokio. 1888.

Vor kurzem hat Henschke (dies Archiv 26, p. 203) bereits gezeigt, dafs dem Scopoletin aus der Wurzel von Scopolia japonica die Zusammensetzung $C_{10}H_8O_4$ zukommt und dafs es identisch mit der Chrysatropasäure von Kunz ist. Verfasser bestätigt die von Henschke angegebene Zusammensetzung und beweist in der vorliegenden Arbeit, dafs es ein Cumarinderivat ist, homolog den beiden Pflanzencumarinen Äsculetin und Daphnetin.

Geseke. *Dr. Jehn.*

Von den „**natürlichen Pflanzenfamilien** nebst ihren Gattungen und wichtigeren Arten“ der Herren Professoren A. Engler und K. Prantl — Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig — sind in rascher Folge die 20. und 21. Lieferung ausgegeben. Die erstere bringt die Fortsetzung der Moraceae, die Gattungen Humulus und Cannabis mit einer Reihe von Einzelbildern, welche die Entwickelung der Hopfendrüsen in ihren auf einander folgenden Stadien vorführen. Hierauf folgt die Familie der

Urticeae (S. 98—118) und ihre Einteilung in die 5 Gruppen: 1. Urereae (mit Brennhaaren), 2. Procrideae, 3. Boehmerieae, 4. Parietarieae und 5. Forskohleeae (ohne Brennhaare), von denen nur die Gattungen Urtica und Parietaria in Deutschland vertreten sind. 70 vortreffliche Einzelbilder in 14 Figuren sind auch hier dem Texte beigegeben. Weiter folgen dann die Proteaceae mit 126 Einzelbildern in 19 Figuren. Die Proteaceae mit ihren zahlreichen Gattungen und Arten (circa 960) sind vorzugsweise in den subtropischen Gebieten in welchen regelmäfsig Regenperioden mit trockenen Perioden wechseln, einheimisch, ihre stärkste und höchste Entwickelung finden sie in Australien und im Kapland. Sämtliche Familien in dieser Lieferung sind von Prof. Engler bearbeitet.

Die 21. Lieferung (II. T., 6 Abteilung, Bogen 1—3) beginnt mit den Musaceae von O. G. Petersen-Kopenhagen mit 28 Einzelbildern in 7 Figuren und 1 Tafel. Die Familie gliedert sich in I. die Museae mit den Gattungen Ravenula, auf Madagaskar einheimisch, Strelitzia, vorzugsweise im Kapland, und Musa, und II. die Heliconieae mit der Gattung Heliconia im tropischen Amerika. Die Gattung Musa, im tropischen Asien, Australien und in Afrika einheimisch, ist wegen ihrer efsbaren Früchte durch Kultur überall in den Tropen verbreitet, auch in unseren Warmhäusern vertreten, sogar während der Sommerzeit in unseren Gärten anzutreffen. Zu den bekannteren zählen Musa ornata Roxb., M. Ensete und M. sapientum L. (Banane, Pisang). Von letzterer sind S. 8 und 9 zwei schöne Bilder nach Zeichnungen von Prof. Pechuël-Loesche beigegeben. Den Musaceae folgen die vorwiegend in der östlichen Halbkugel verbreiteten Zingiberaceae mit 61 Einzelbildern in 17 Figuren (von O. G. Petersen). Nach der Beschaffenheit des Fruchtknotens werden drei Gruppen unterschieden: I. die Hedychieae mit 7, II. die Zingibereae mit 13 und III. die Globbeae mit 4 Gattungen. Zu den ersten zählt Curcuma mit 30 Arten, von denen C. longa L., C. Zedoaria Rosc., C. angustifol. und leucorrhiza Roxb., welche beiden letzteren das ostindische Arrow-root liefern, für uns von besonderem Interesse. Aus der II. Gruppe sind die Gattungen Alpinia, Amomum, Eletteria und Zingiber, die, wie auch Curcuma long. L., kultiviert werden, als Arzenei- und Nutzpflanzen hervorzuheben. Von der hier anschliefsenden auf das tropische und subtropische Amerika beschränkten Familie der Cannaceae ist die Gattung Canna L. aufgeführt, von der eine Menge durch Kreuzung erzeugte Arten und Formen als Zierpflanzen beliebt sind. Diesen nahe verwandt sind die Marantaceae, beide von O. G. Petersen bearbeitet, (43 Einzelbilder in 10 Figuren), vorwiegend auf der westlichen Halbkugel einheimisch. Unterschieden werden 2 Gruppen: I. die Phrynieae und II. die Maranteae, jede mit 6 Gattungen, von denen Maranta L. als Nutzpflanze M. arundinac. L., Arrow-root, besonders hervorgehoben. Den Schlufs der Lieferung bildet die Finleitung zu den weit verbreiteten, in der alten und neuen Welt auftretenden Burmanniaiae von A. Engler. Die Besprechung der angegebenen Familien erfolgt in der gleichen Weise wie bisher und unter denselben Rubriken (Litteratur, Merkmale, anatom. Verhalten, etc.). Bilder und Text entsprechen auch hier den höchsten Anforderungen.

Jena. *Dr. Bertram.*

Mit dem ausgegebenen XI. und XII. Heft schliefst der 24. Jahrgang der **Gaea**, Natur und Leben, Centralorgan zur Verbreitung naturwissenschaftlicher und geographischer Kenntnisse, herausgegeben von Dr. Herm. J. Klein-Leipzig, E. H. Mayer. Aufser den Fortsetzungen der in der X. Lieferung angefangenen Abhandlungen — Forschungen über die Veränderungen der Oberfläche, über Gewitter und Gewitterbeobachtungen —

finden wir einen Bericht von Graf **Pfeil** über eine in der Nähe von St. Petersburg beobachtete merkwürdige Luftspiegelung, von Prof. Brügger in Chur über auffallende Kälterückfälle des Mai in der Schweiz und deren Folgen und Beiträge zur Geographie von Süd-Mesopotamien (aus den Verhandlungen der geographischen Gesellschaft in Berlin). Prof. Wallentin-Wien bespricht die erheblichen technischen Fortschritte auf dem Gebiete der Phonographie und Telephonie und als Schlufs der Abhandlungen folgt ein Nekrolog des um die mathematisch-physikalischen Wissenschaften hochverdienten Prof. Rudolf Clausius-Bonn. Im letzten Hefte referiert der Herausgeber über die Resultate, die die Beobachtungen des Planeten Mars bei der diesmaligen Sichtbarkeitsperiode ergeben haben. Weiter folgt ein Bericht über die 61. Versammlung der dentschen Naturforscher und Ärzte in Köln und eine Erörterung der Frage bezüglich des Einflusses, den Anbau und Aufforstung auf eine Zunahme der Niederschläge haben (aus „Das Wetter“). Den Schlufs bildet eine Abhandlung über Kaiser Wilhelmsland (Neu-Guinea) und eine dergl. über periodische Schwankungen des Wasserstandes der Seen und Flüsse. Astronomische Kalender für Februar und März 1889, kurze Notizen bezüglich neuer Entdeckungen und Beobachtungen, Litteratur-Angaben etc. schliefsen sich wie bisher an, dem XII Heft ist ein ausführliches Register angefügt. Der Herausgeber hat es sich angelegen sein lassen, auch in dem beendeten Jahrgange der „Gaea“ den vielseitigen Ansprüchen eines grofsen Leserkreises mit Hilfe seiner zahlreichen, geschätzten Mitarbeiter gerecht zu werden und verdient dieserhalb alle Anerkennung. Möge das Centralorgan einen weiteren gedeihlichen Fortgang nehmen und auch dem 25. Jahrgang eine weite Verbreitung beschieden sein.

Jena *Dr. Bertram.*

Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1889. Unter Mitwirkung hervorragender Fachmänner herausgegeben von Prof. Dr. Joseph Maria Eder, Docent an der technischen Hochschule in Wien. Halle a. S., Verlag von W. Knapp, 1889. Dritter Jahrgang, I Teil: Tabellen und praktische Arbeitsvorschriften, welche an der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproduktionsverfahren in Wien angewendet werden. Der Ende 1886 erschienene erste Jahrgang dieses Buches hat insofern eine Neuerung erfahren, als diesmal das Jahrbuch in 2 Teilen erscheint. Der erste beschränkt sich auf den oben bezeichneten Inhalt, der zweite bald nachfolgende wird zahlreiche Mitteilungen von Fachmännern und den Jahresbericht des Herausgebers enthalten.

Die photographische Litteratur hat in den letzten Jahren eine wesentliche Bereicherung erfahren, darunter manche von zweifelhaftem Wert. Der vorliegende Teil enthält auf S. 1—115 ausschliefslich Tabellen, die wohl alles umfassen dürften, was für den Photographen in theoretischer und praktischer Beziehung in Betracht kommt: Reduktionstabellen für Thermometerskalen und Aräometergrade, über das spez. Gewicht einer Reihe von Salzlösungen von verschiedenem Prozentgehalt, Löslichkeitstabellen, Tabellen physikalischer Natur, dergleichen die wichtigsten Bestimmungen der Patentgesetze verschiedener Länder, der Post- und Telegraphengebühren betreffend, Mafs-, Gewichts- und Münz-Vergleichungstabellen etc. etc. S. 115 bis Schlufs folgen dann praktische Arbeitsvorschriften und Anweisungen, sowie eine Reihe von Rezepten für photographische Operationen, die sich an der k. k. Versuchsanstalt in Wien bewährt haben.

Jena. *Dr. Bertram.*

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

1888. Dezember.[2]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XV. Jahrgang, Bd. 226, Hft. 24. (3. Reihe, Bd. 26, Hft. 24.)

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins

herausgegeben von dessen Geschäftsführer: J. Greiss in Berlin.

Verantwortlicher Redakteur: Prof. E. Reichardt in Jena.

Inhalt:

A. Originalmitteilungen.

Seite

Arbeiten der Pharmakopöe-Kommission des Deutschen Apotheker-Vereins 1097

K. Thümmel, Über Ammoniumbromid 1124

B. Monatsbericht.

Seite

Ad. Claus u. St. Wyndham, Dinitroisophtalsäure 1126

E. v. Meyer, Dimolekulares Cyanäthyl 1127

R. Holzwart, Dimolekulares Cyanmethyl 1127

J. Schramm, Über molekul. Umlagerungen 1127

Löbisch u. Malfatti, Zur Kenntnis des Strychnins . . 1127

G. Goldschmiedt, Isochinolin 1128

J. Mauthner u. W. Snida, Glykokoll 1128

G. Goldschmiedt und O. Ostersetzer, Papaverin 1128

Julius Schramm, Über den Einfluſs des Lichtes 1128

M. Greshoff, Über Jodoformbestimmung 1128

L. van Itallie, Alkaloidgehalt der Belladonnablätter 1129

Oscar Jacobsen, Pentaäthylbenzol 1129

A. Voswinkel, Das Metadiäthylbenzol 1129

J. Bongartz u. Al. Classen, Atomgewichtsbestimmung d. Zinns 1129

L. v. Udránszky u. E. Baumann, Putrescin u. Tetramethylendiamin 1129

G. Daccomo, Über Filixsäure 1130

Br. Palewski und Jak. Filemonowicz, Über die Löslichkeit und Bestimmung von Paraffin 1130

Kiliani, Oxydation der Arabinose durch Salpetersäure 1130

R. W. Bauer, Aus Flohsamenschleim entsteh. Zuckerart . 1130

Bichat u. Guntz, Die Ozonbildung durch elektrische Funken 1131

Hérard, Amorphes Antimon 1131

Ribau, Die Bestimmung des Zinks 1131

Carnot, Zur Bestimmung des Lithiums 1131

Bourquelot, Gärungsfähigkeit der Galaktose 1132

Papasogli, Die Oxydationsprodukte d. ätherischen Öle 1132

Ausgegeben den 31. Dezember.

Seite

Gautier und Mourques, Das Dihydrolutidin 1133
Duboïs und Vignon, Para- und Metaphenylendiamin . . 1133
Cavendoni, Neue Methode zur Bestimmung d. Alkaloidgehaltes 1133
Marfori, Über Berberin . . . 1134
Crismer, Der Nachweis von Harnzucker durch Safranin 1134
Baudin, Die Canthariden-prüfung 1134
Lambert, Salicyl-Eier 1135
Guérin, Milchkonservierung durch Kälte 1135
Pagnoul und Grenet, Eine rasche Butteranalyse 1135
Bishop u. Jnge, Der Nachweis von Baumwollsamenöl im Schweinefett 1136
Coreil, Zum Gelbfärben der Teigwaren 1136
Axenfeld, Üb. d. Entstehung d. Harnstoffs im Organismus 1137
Teissier und Roque, Die Giftigkeit eiweifshalt. Harnes 1138
Bertheraud, Die Materia medica 1138
Gaucher, Hedwigia balsamif. 1138
C. J. H. Warden, Margosaöl 1138

C. Bücherschau.

Seite

Grundzüge d. theoret. Chemie. Mit besonderer Berücksichtigung der Konstitution chem. Verbindungen, von Dr. Ira Remsen, Prof. der Chemie an der John Hopkins Universität in Baltimore 1139
Encyklopädie der Naturwissenschaften, herausgegeben von Prof. Dr. W. Förster u. s. w. 1140
Handverkauf-Taxe für Apotheker. Festgestellt vom Verein der Apotheker zu Berlin 1143
Verhandlungen u. Mitteilungen d. Vereins f. öffentl. Gesundheitspflege i. Magdeburg. Redaktion: Oberstabsarzt a. D. Dr. Rosenthal 1143
Twenty-fourth Annual Report of the Alumni Association with the exercises of 67th Commencement of the Philadelphia College of Pharmacy 1144
The sixty-eighth annual annoncement of the Philadelphia college of Pharmacy; Philadelphia 1888 1144

Anzeigen.

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämtlicher Gefäfse u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäfse. [25]

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franko.

ARCHIV DER PHARMACIE.

26. Band, 24. Heft.

A. Originalmitteilungen.

Arbeiten der Pharmakopöe-Kommission des Deutschen Apotheker-Vereins.

Amygdalae amarae.

Bittere Mandeln.

Die Samen von Prunus Amygdalus. Sie sind unsymmetrisch eiförmig, abgeplattet, ungefähr 2 cm lang und durchschnittlich 1,5 cm breit, spitz genabelt, am stumpfgerundeten entgegengesetzten Ende bis 1 cm dick. Die braune, schülferige, von wenig verzweigten Gefäfsbündeln durchzogene Samenhaut läfst sich nach dem Einweichen in Wasser von den rein weifsen Cotyledonen leicht abziehen. Die letzteren schmecken stark bitter.

Amygdalae dulces.

Süfse Mandeln.

Die Samen von Prunus Amygdalus. Sie sind unsymmetrisch eiförmig, abgeplattet, spitz genabelt, am entgegengesetzten Ende stumpf abgerundet. Man wähle die gröfseren, durchschnittlich ungefähr 2,25 cm langen und mindestens 1,5 cm breiten Sorten. Die braune, schülferige, von wenig verzweigten Gefäfsbündeln durchzogene Samenhaut läfst sich nach dem Einweichen in Wasser leicht von den rein weifsen Cotyledonen abziehen. Diese müssen milde ölig, zugleich etwas süfs und schleimig, nicht ranzig schmecken.

Amylium nitrosum.

Amylnitrit.

Klare, gelbliche, flüchtige Flüssigkeit von nicht unangenehmem, fruchtartigem Geruche, von brennendem, gewürzhaftem Geschmacke,

kaum löslich in Wasser, in allen Verhältnissen mit Weingeist und Äther mischbar, bei 97 bis 99° siedend, angezündet mit gelber, leuchtender und rufsender Flamme verbrennend.

5 ccm Amylnitrit, mit 1 ccm Wasser, welchem 0,1 ccm Ammoniak und 1 Tropfen Lackmustinktur beigemischt wurde, geschüttelt, dürfen die alkalische Reaktion nicht aufheben.

1 ccm Amylnitrit, mit einer Mischung aus *1,5 ccm Silbernitratlösung* und *1,5 ccm* absoluten Weingeistes nach Zusatz *einiger Tropfen Ammoniak* gelinde erwärmt, darf keine Bräunung oder Schwärzung hervorrufen.

Vor Licht geschützt über etwas Kaliumtartrat vorsichtig aufzubewahren.

Von einem eingehenderen Nachweise der Identität wurde bei diesem an sich so charakterisierten Mittel Abstand genommen, jedoch der Prüfungsmodus für die Praxis bequemer gefafst, ohne ihn im wesentlichen zu ändern.

Schüttelt man 5 ccm Amylnitrit mit 1 ccm Wasser, welchem 0,1 ccm (2 Tropfen) Ammoniak und 1 Tropfen Lackmustinktur zugesetzt worden, so erkennt man sofort die Reaktion an der Färbung der unteren Flüssigkeitsschicht. Dieselbe mufs noch bläulich oder wenigstens violett, nicht aber rot erscheinen. Die überstehende Schicht Amylnitrit kann mittels einer Pipette abgehoben werden und läfst sich durch ein- oder zweimalige Filtration klären, so dafs nur ein unbedeutender Verlust an Material aus dieser Prüfung erwächst.

Die nachfolgende Untersuchung auf Valaldehyd hat neben der etwas veränderten Fassung insoweit auch eine sachliche Umsetzung erfahren, als im Texte der Pharm. Germ. II von einer Mischung gleicher Teile Ammoniak und absolutem Weingeist die Rede ist, welcher etwas Silberlösung zugesetzt werde; nach obigem wird der Weingeist mit einem gleichen Teile Silbernitrat vermischt und etwas Ammoniak zugesetzt. Der Unterschied beider Fassungen liegt also darin, dafs bei der Probe der Pharm. Germ. das Ammoniak gegenüber dem Silbernitrat sehr stark vorwaltet, bei der vorgeschlagenen Probe dagegen nur in geringem Überschusse sich befindet. Hieraus erwächst nun für die Untersuchung geringerer Quantitäten des Valaldehyds ein Vorteil zu Gunsten des letzteren Verfahrens. Die Aldehyde reduzieren Silbernitrat leichter bei minder grofsem Überschusse an Ammoniak. Nach der Prüfungsweise der Pharm. Germ. II wird beispielsweise ein Gehalt an 0,2 Proz. Valaldehyd kaum mehr erkannt, während nach dem vorgeschlagenen Modus noch eine deutliche Silberreduktion stattfindet und Bräunung, nach zehn Minuten sogar Schwärzung eintritt.

Im letzten Satze wurde bei der Aufbewahrung das Wort: Krystalle weggelassen, da die Anwendung gepulverten Kaliumtartrats sich entschieden mehr empfiehlt, als diejenige gröfserer Krystalle. Die Einwirkung freier Säure auf das Kaliumtartrat ist in weingeistigen und ätherischen Flüssigkeiten eine sehr langsame, abhängig von der Gröfse der Oberfläche, welche das Salz bietet. Gepulvertes Salz entzieht dem Mittel in viel kürzerer Zeit freie Säure, als gröfsere Krystalle desselben. Beim Gebrauche entsteht durch jenes keine gröfsere Unbequemlichkeit, da sich die Flüssigkeit von dem Salzpulver sehr gut abgiefsen läfst.

Amylum Tritici.

Weizenstärke.

Das Stärkemehl der Früchte von Triticum vulgare. Weifses, sehr feines Pulver; unter Wasser bei 150facher Vergröfserung betrachtet, annähernd kreisrunde Körner; die einen von sehr geringem, die anderen, weniger zahlreichen, von sehr viel gröfserem Durchmesser; mittlere Körner finden sich seltener. Läfst man Weingeist dazu treten, so zeigt sich, dafs die grofsen Körner linsenförmig oder plankonvex sind. Das Mikroskop läfst leicht eine Beimischung der viel gröfseren und unregelmäfsigeren Stärkekörner der Kartoffel erkennen. Beim Verbrennen darf die Stärke nicht über 1 Proz. Asche hinterlassen. Mit 50 Teilen Wasser gekocht, gibt die Weizenstärke einen nach dem Erkalten dünnflüssigen, trüben Schleim, der keinen besonderen Geruch und Geschmack besitzt und Lackmuspapier nicht verändert.

Antidotum Arsenici.

Gegengift der arsenigen Säure.

Hundert Teile Ferrisulfatlösung 100

werden mit

Zweihundertfünfzig Teilen Wasser 250

vermischt und dieser Flüssigkeit alsdann unter Umschütteln und möglichster Vermeidung der Erwärmung eine Mischung aus

Fünfzehn Teilen gebrannter Magnesia 15

mit

Zweihundertfünfzig Teilen Wasser 250

hinzugefügt.

Eine braune Schüttelmixtur, welche zum Gebrauche jedesmal frisch zu bereiten ist.

Es müssen zu dem Zwecke mindestens 500 g Ferrisulfatlösung und 150 g gebrannter Magnesia jederzeit vorrätig gehalten werden.

Apomorphinum hydrochloricum.

Apomorphinhydrochlorid.

Weifses oder grauweifses, trockenes, krystallinisches, neutrales Pulver, in Wasser löslich, in Äther oder Chloroform fast unlöslich. Das Salz färbt sich an feuchter Luft bei Einwirkung von Licht bald grün. Salpetersäure färbt es blutrot. Es löst sich in überschüssiger Natronlauge, die Lösung färbt sich an der Luft rasch purpurrot, später schwarz. Silbernitratlösung wird dadurch reduziert. Der durch Natriumbicarbonat entstehende Niederschlag färbt sich an der Luft schnell grün.

Die wässerige Lösung des Salzes sei farblos oder nicht stark gefärbt. Ein Salz, welches mit 100 Teilen Wasser *sofort* eine smaragdgrüne Lösung gibt, *sowie ein solches, welches unter dem Mikroskope amorphe Partikel erkennen läfst,* ist zu verwerfen.

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,01.
Maximale Tagesgabe 0,05.

Zur Ausschliefsung des viel billigeren, aber in der Wirkung unsicheren amorphen Salzes, auch in Form einer Beimischung, ist die Bestimmung aufgenommen worden, dafs das Salz unter dem Mikroskope keine amorphen Partikel erkennen lassen darf. Auch wurde die Beurteilung der Farbe der Salzlösung durch die Zufügung: „sofort“ näher präcisiert, da bekanntlich bei Luftzutritt und im Tageslichte jede ohne Säurezusatz bereitete Apomorphinlösung sich rasch grün färbt.

Cortex Fructus Aurantii.

Pomeranzenschale.

Die Schale der ausgewachsenen Früchte von Citrus vulgaris, in Längsvierteln von den rotgelben, bitteren Früchten abgezogen. Nach dem Trocknen ist sie von höckeriger, bräunlicher Oberfläche, unter welcher zahlreiche Ölräume in das weifse, innere Gewebe hineinragen. Die Pomeranzenschale ist aromatisch, ihr Geschmack zugleich stark bitter.

Nur die von der weifsen Innenschicht möglichst befreite Schale Flavedo Fructus Aurantii gelange zur Verwendung.

Cortex Fructus Citri.

Citronenschale.

Die Schale der ausgewachsenen Früchte von Citrus Limonum, in Spiralbänder geschnitten und getrocknet. Unter der höckerig grubigen, bräunlich-gelben Oberfläche liegen sehr zahlreiche Ölräume und ein weifses Gewebe von geringer Mächtigkeit. Die Citronenschale ist aromatisch und bitterlich.

Cortex Granati.

Granatrinde.

Die Rinde von Stamm und Wurzel der Punica Granatum. Die Stammrinde bildet Röhren oder rinnenförmige, meist weniger als 1 dm lange, 1 bis 3 mm dicke, oft verbogene Stücke. Ihre mattgraue Oberfläche ist von hellen Korkleistchen der Länge nach durchzogen und gewöhnlich von schwarzen Flechten (Arthonia astroidea, A. punctiformis, Arthopyrenia atomaria am häufigsten) besetzt, welche unter der Lupe deutlich sichtbar sind. Das innere Rindengewebe ist gelblich, die Innenfläche mehr bräunlich. Die im übrigen der Stammrinde gleichende Wurzelrinde ist von einem oft etwas mehr bräunlichen Korke bedeckt, welcher an den stärksten Stücken muldenförmige Abschuppungen zeigt und keine Flechten trägt. Regelmäfsigere Längsleistchen fehlen der Wurzelrinde. *Die Granatrinde besitzt einen sehr herben, jedoch kaum bitteren Geschmack.*

Schüttelt man zerkleinerte Granatrinde mit dem 100fachen Gewichte Wasser, so erhält man nach einer Stunde einen gelblichen Auszug, aus welchem durch Kalkwasser rote Flocken abgeschieden werden. *Mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt* färbt sich dieser wässerige Auszug *auf Zusatz von etwas* Eisenchloridlösung blau.

Die Hinzufügung des Geschmackes der Granatrinde empfiehlt sich namentlich in Hinsicht der etwa mit ihr zur Verwechselung resp. Unterschiebung gelangenden Berberis-, Buxbaum- oder Angosturarinde, welche sämtlich bitter schmecken.

Die blaue Färbung des Auszugs der Granatrinde durch Eisenchlorid erfordert eine starke Verdünnung desselben, um nicht undurchsichtig schwarz zu erscheinen. Da es nun besser ist, den Auszug zu verdünnen, als wie das Reagens, von dem man doch gewöhnlich keine gröfsere Menge zusetzt, so wird die Verdünnung 1 : 1000 für den wässerigen Auszug vorgeschrieben und das Reagens in geringer Menge zugesetzt.

Cortex Quercus.

Eichenrinde.

Die jüngere Rinde der Quercus Robur, besonders die als Spiegelrinde bezeichnete Sorte. Röhren von 1 bis 3 cm Durchmesser und 1 bis 3 mm Dicke, mit grauer oder brauner, glänzender und glatter Oberfläche, welche an älteren Rinden etwas rissig und uneben ist; die Innenfläche braun und grobfaserig. Die Eichenrinde schmeckt sehr zusammenziehend.

Mit 100 Teilen Wasser geschüttelt gibt die Eichenrinde einen bräunlichen Auszug, in welchem durch Eisenchloridlösung ein schwarzblauer Niederschlag hervorgerufen wird.

Crocus.

Safran.

Die gesättigt rotbraunen Narben des Crocus sativus; sie sollen von kräftigem Geruche und gewürzhaftem, bitterem Geschmacke sein. In Wasser aufgeweicht, erscheinen sie als etwa 3 cm lange, am oberen Rande erweiterte, gezähnte und an einer Seite aufgeschlitzte Röhren. Die blafsgelben Griffel, welche jeweilen 3 der Narben tragen, dürfen nur in geringer Menge vorhanden sein.

Mit 10 Teilen Wasser gibt der Safran eine gelbrote, nicht süfs schmeckende Flüssigkeit, welche nach dem Verdünnen mit der 10000fachen Menge Wasser noch gelb aussieht. Bei 100° gebe der Safran weniger als 14 Prozent Wasser ab und hinterlasse alsdann beim Verbrennen nicht über 8 Prozent Asche.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Cubebae.

Cubeben.

Die vor der Reife gesammelten, kugeligen, bis 5 mm Durchmesser erreichenden Früchte der Cubeba officinalis. Die dunkelgraubraune, runzelige, 0,25 mm dicke Fruchtwand ist in ein gegen 1 cm langes, kaum 1 mm dickes Stielchen ausgezogen. Die helle, zerbrechliche, innere Fruchtschicht schliefst einen einzigen, nur an ihrem Grunde befestigten, gewöhnlich eingeschrumpften Samen ein. Die Cubeben schmecken durchdringend gewürzhaft, nicht scharf, aber zugleich etwas bitterlich. Die bis 4 cm langen, über 2 mm dicken Stiele des Fruchtstandes sind zu beseitigen.

Ferrum sulfuricum.

Ferrosulfat.

Zwei Teile reinen Eisendrahtes 2

werden in eine Mischung aus

drei Teilen Schwefelsäure 3

und

acht Teilen Wasser 8

eingetragen *und unter Ersatz des verdampfenden Wassers in mäfsiger Wärme gehalten, bis die* Gasentwickelung nachgelassen hat. Darauf wird die noch warme Lösung in

vier Teile Weingeist 4

filtriert, welchen man in kreisender Bewegung erhält.

Das Krystallmehl wird sofort auf ein Filter gebracht, *sorgsam* mit Weingeist ausgewaschen, dann ausgeprefst, auf Filtrierpapier zum raschen Trocknen ausgebreitet und dieses am besten in direktem Sonnenlichte zu Ende geführt, bis die Krystalle nicht mehr aneinander haften.

Ein an trockener Luft verwitterndes krystallinisches Pulver, welches sich in 1,8 Teilen Wasser mit bläulich-grüner Farbe löst. Selbst eine sehr verdünnte Lösung des Salzes gibt mit Kaliumferricyanid einen tiefblauen, mit Baryumnitrat einen weifsen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag.

Die mit ausgekochtem und abgekühltem Wasser frisch bereitete Lösung *(1 = 20)* sei klar, von blafsgrünlicher Farbe und fast ohne Wirkung auf blaues Lackmuspapier.

0,5 g in *20 ccm* verdünnter Schwefelsäure und *150 ccm* Wasser gelöst, müssen 56 bis 57 ccm der Kaliumpermanganatlösung zur Oxydation verbrauchen.[1])

Werden 2 g des Salzes in wässeriger Lösung mit Salpetersäure oxydiert und dann mit einem Überschusse von Ammoniak versetzt, so darf das farblose Filtrat weder durch Schwefelammonium getrübt werden, noch beim Abdampfen und Glühen einen Rückstand hinterlassen.

---

[1]) *10 ccm einer wässerigen Lösung, welche 2,8 g Ferrosulfat in 100 ccm enthält, müssen, nach Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure, 9,85 bis 10,0 ccm einer Zehntel-Normal-Kaliumpermanganatlösung (3,16 g in 1 l) zur Oxydation verbrauchen.*

Vorstehendes Präparat hat keine wesentlichen Veränderungen erfahren. Das durch Weingeist niedergeschlagene Ferrosulfat besitzt vor dem in gröfseren Krystallen gewonnenen Salze aufserordentliche Vorzüge in seiner Haltbarkeit, so dafs es trotz Länge der Aufbewahrung und häufigem Luftzutritt seinen Titer fast gar nicht ändert. Der Schwerpunkt liegt jedoch weniger in der feinen Zerteilung des Salzes als solcher, vielmehr in der gänzlichen Entfernung der sauren Mutterlauge, wie sie nur bei dem mikrokrystallinischen Zustande möglich ist. In der That leistet auch das durch gestörte Krystallisation dargestellte Krystallmehl ganz dasselbe, sofern es durch Weingeist vollständig ausgewaschen ist. Es ist also dieses Aussüfsen durch Weingeist besonders hervorzuheben und das Salz nicht, wie Pharm. Germ. II vorschreibt, mit „wenig" Weingeist nachzuwaschen, sondern dieses Auswaschen mit der Sorgfalt zu betreiben, bis die abtropfende Flüssigkeit blaues Lackmuspapier kaum mehr verändert. Selbst eine Woche lang in offener Schale an die Luft gesetzt, erleidet das in solcher Weise ausgewaschene und nachher sorgsam getrocknete Präparat keine merkliche Oxydierung und zeigt nach jahrelanger Aufbewahrung in verschlossenen Glasgefäfsen keine Veränderung im Titer.

Die Vorschrift zur Bereitung des Salzes erforderte des weiteren eine Vervollständigung dahin, dafs bei der Auflösung des Eisens, welche immerhin Erhitzung beansprucht, das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit zu ersetzen sei. Geschieht dies nicht, so scheidet sich gegen Ende der Operation bereits festes Salz aus und die Filtration geht zufolge fortschreitender Krystallisation nur schwierig und unvollständig von statten. Die zur Verdünnung der Säure vorgeschriebene Wassermenge ist so knapp wie möglich bemessen, so dafs sie durch Verdampfung durchaus nicht verkürzt werden darf.

Bei der Prüfung des Salzes durch Auflösen in luftfrei gemachtem Wasser ist der Grad der Konzentration bestimmt worden, da nur in solcher Verdünnung (1 = 20) von der Lösung verlangt werden kann, sie sei „fast ohne Wirkung auf blaues Lackmuspapier". Eine konzentrierte Ferrosulfatlösung rötet immerhin das blaue Lackmuspapier deutlich.

Die grofse Haltbarkeit des präcipitierten Ferrosulfats gestattet das Aufrechterhalten des für das frischbereitete Salz giltigen Titers. 0,5 g desselben verlangen genau ebensoviel Kaliumpermanganat zur Oxydation, wie 0,1 g metallisches reines Eisen, nämlich 56,8 ccm der einpermilligen volumetrischen Lösung. Wird eine Zehntel-Normallösung des Kaliumpermanganats, welche 3,16 g dieses Salzes in 1 l enthält, benutzt, so löst man 2,8 g Ferrosulfat in Wasser zu 100 ccm auf und benutzt 10 ccm der gewonnenen Flüssigkeit zur Probe. Dieselben müssen mindestens 9,85 ccm der Zehntel-Normal-Kaliumpermanganatlösung zur Oxydierung beanspruchen, jedoch auch nicht mehr als 10,05 ccm derselben, anderenfalls das Ferrosulfat bereits Verwitterung erlitten hat.

Ferrum sulfuricum crudum.

Eisenvitriol.

Krystalle oder krystallinische Bruchstücke von grüner Farbe, meist etwas feucht, seltener an der Oberfläche weifslich bestäubt, mit 2 Teilen Wasser eine etwas trübe, sauer reagierende Flüssigkeit von zusammenziehendem Geschmacke gebend.

Die wässerige Lösung (1 = 5) soll eine blaugrüne Farbe zeigen, keinen erheblichen ockerartigen Bodensatz fallen lassen und *mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert* durch Schwefelwasserstoffwasser nur schwach gebräunt werden.

Die Prüfung des Eisenvitriols auf Kupfer erfordert Ansäuerung, da ein reines (säurefreies) Salz in rein wässeriger Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser dunkel gefärbt resp. gefällt wird.

Ferrum sulfuricum siccum.

Entwässertes Ferrosulfat.

100 Teile Ferrosulfat werden allmählich in einer Porzellanschale im Wasserbade erwärmt, bis sie 35 bis 36 Teile an Gewicht verloren haben.

Es sei ein feines, weifses, in Wasser langsam, aber ohne Rückstand lösliches Pulver.

0,3 g des Präparates, *in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 50 ccm Wasser gelöst*, müssen zur Oxydation des Eisens *50 bis 52,5 ccm* Kaliumpermanganatlösung verbrauchen.[1])

Bei den Anforderungen, die an das entwässerte Ferrosulfat zu stellen sind, verdient nicht sowohl der Umstand Berücksichtigung, dafs bei der Entwässerung des Salzes eine teilweise Oxydierung desselben eintreten kann, als dafs das Präparat bei längerer Aufbewahrung Wasser anzieht.

Von diesen beiden Momenten ist in der That das letztere das schwerer wiegende, denn bei sorgsamer Leitung der Verwitterung findet nur eine sehr geringe Bildung von Oxydsalz statt. Dagegen zieht das Präparat an der Luft allmählich mehr oder minder Feuchtigkeit an, ohne dies an

---

[1]) *10 ccm einer wässerigen Lösung, welche 1,8 g des Präparates in 100 ccm enthält, müssen, nach Zugabe von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure, 9,4 bis 10,0 ccm einer Zehntel-Normal-Kaliumpermanganatlösung (3,16 g in 1 l) zur Oxydierung verbrauchen.*

seinem Äufsern zu verraten, indem das aufgenommene Wasser chemisch gebunden wird. Um diesem Umstande Rechnung zu tragen, wurde die untere Normativziffer bei der Titrierung des Salzes von 51,5 auf 50 ccm herabgesetzt, was der Aufnahme von 3 bis 4 Proz. Wasser entspricht, je nachdem das Präparat auf 65 resp. 64 Proz. entwässert worden war. Die obere Grenze, welche Pharm. Germ. II auf 52,5 ccm der einpermilligen Kaliumpermanganatlösung normiert hat, wurde beibehalten, um eine zu weit fortgeschrittene Entwässerung zur Wahrnehmung zu bringen.

Die eingehendere Beschreibung des zur Titrierung bezüglichen Verfahrens empfiehlt sich, da zur guten Vollführung desselben das entwässerte Ferrosulfat zuvor vollständig in Lösung übergeführt werden mufs, was bekanntlich längeres Stehenlassen oder schwache Erwärmung erfordert. Würde man die Permanganatlösung alsbald zu der noch trüben Mischung des Salzes mit dem angesäuerten Wasser giefsen, so verzögerte sich die Oxydierung in langsamer Beendigung, da das Salz nur in dem Mafse auf das Kaliumpermanganat wirkt, wie es zur Lösung gelangt, und die Titration nicht eher beendigt ist, bis die Flüssigkeit ganz klar geworden.

Kalium jodatum.

Kaliumjodid.

Weifse, würfelförmige, an der Luft nicht feucht werdende Krystalle von scharf salzigem und hinterher bitterem Geschmacke, in 0,75 Teilen Wasser, in 12 Teilen Weingeist löslich. Die wässerige Lösung mit wenig Chlorwasser versetzt und mit Chloroform geschüttelt färbt letzteres violett; mit Weinsäure vermischt gibt sie nach einigem Stehen einen weifsen, krystallinischen Niederschlag.

Am Öhre des Platindrahts erhitzt, mufs das Salz die Flamme von Anfang an violett färben. Auf befeuchtetes rotes Lackmuspapier gelegt, darf es letzteres nicht sogleich violettblau färben.

Die mit der 20fachen Menge ausgekochten Wassers frisch bereitete Lösung des Salzes darf bei Zusatz von Stärkelösung und verdünnter Schwefelsäure nicht sofort sich blau färben. Veranlafst man mittels Zink und *verdünnter* Salzsäure eine lebhafte Gasentwickelung und fügt die mit Stärkelösung vermischte Auflösung des Kaliumjodids hinzu, so darf sie sich nicht bläuen; *auch darf das sich entwickelnde Gas ein mit Bleiacetatlösung benetztes Papier nicht braun oder schwarz färben.*

Die wässerige Lösung des Salzes (1 = 20) darf durch Baryumnitrat *nicht sofort verändert werden.* Mit einem Körnchen Ferrosulfat und einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt und nach Zugabe von Natron-

lauge gelinde erwärmt, darf sich diese Lösung nicht blau färben, wenn man dieselbe mit Salzsäure übersättigt.

Schwefelwasserstoffwasser darf die wässerige Lösung (1 = 20) nicht verändern.

Werden 0,2 g Kaliumjodid in 2 ccm Ammoniak gelöst und unter Umschütteln mit 13 ccm Zehntelnormal-Silberlösung ausgefällt, so darf das Filtrat nach Übersättigung mit Salpetersäure innerhalb 10 Minuten nicht bis zur Undurchsichtigkeit getrübt werden, *noch dunkle Färbung annehmen*.

Vorsichtig aufzubewahren.

Die Prüfungsweise des Jodkaliums hat, analog derjenigen des Jodnatriums, zu verschiedenen Veränderungen Veranlassung gegeben. Zwar schien es überflüssig, bei der Hervorrufung der Flammenfärbung zu bemerken, dafs das Salz im gepulverten Zustande am Öhre des Platindrahtes in die Flamme eingeführt werde, denn dieser Modus ist der allgemein gebräuchliche; wie auch unterlassen wurde, zu bestimmen, dafs zu sämtlichen Prüfungen des Präparates mehrere Krystalle verschiedener Gröfse zu einem grobkörnigen Pulver verrieben werden sollen. Aus dem nämlichen Grunde wurde auch nicht besonders angeordnet, „Bruchstücke“ des Salzes auf befeuchtetes Lackmuspapier zu legen. Wenngleich es unverwehrt bleiben soll, hierzu Bruchstücke zu nehmen, soll es auch gestattet sein, zerriebenes Salz anzuwenden, wie dies viele mit Vorliebe thun. Eine Prüfung der Salzlösung mit Phenolphtaleïn möchte sich zur Prüfung auf kohlensaures Alkali als allzuscharf weniger empfehlen.

Bei der Untersuchung des Kaliumjodids auf einen Gehalt an Jodat waren mehrere Vorsichtsmafsregeln zu treffen. Nach den Untersuchungen von Mühe und Beckurts (1887) wirkt die Kohlensäure des der Luft ausgesetzt gewesenen Wassers zersetzend auf die Lösungen der Alkalijodide, Jod frei machend. Daher gibt die mit luft- und kohlensäurehaltigem Wasser bereitete Salzlösung auf Zusatz von Stärkelösung und verdünnter Schwefelsäure gewöhnlich nach nicht langer Zeit eine Bläuung, die nicht von Jodsäure herrührt. Stellt man aber die Lösung mit gut ausgekochtem Wasser dar und gibt nach dem Erkalten ohne Verzug Säure und Stärkelösung zu, so entsteht bei reinem Salze keine Bläuung. Letztere stellt sich dann erst nach längerem Stehen an der Luft ein, zufolge der Aufnahme von Sauerstoff aus derselben. Von Bedeutung ist, dafs der Vornahme der Prüfung nicht ein längeres Stehenlassen der bereiteten Salzlösung vorangehe, da letzteres den Vorteil wieder aufhöbe, den das vorherige Auskochen des benutzten Wassers gebracht hat.

Der Verbindung dieser Jodatprobe mit der nachfolgenden auf Salpetersäure kann nicht das Wort geredet werden, da dann meist eine zu schwache Gasentbindung entsteht. Vielmehr empfiehlt es sich, in einem besonderen Reagiercylinder ein Zinkstückchen mit verdünnter

Salzsäure zu übergiefsen und, nachdem die Gasentbindung flott geworden, die mit Stärkelösung versetzte Salzlösung oder auch die zuvor hergestellte saure Mischung (bei Nichteintritt einer Bläuung) hinzuzufügen. Besonders mufs hierbei betont werden, verdünnte Salzsäure (Acidum hydrochloricum dilutum der Ph. Germ. II) anzuwenden, da bei unverdünnter Salzsäure stets eine Bläuung, selbst beim reinsten Jodkalium, erfolgt.

Das bei letzterer Probe erzeugte Wasserstoffgas soll mittels eines mit einer Bleizuckerlösung befeuchteten Stückchens Fliefspapier geprüft werden. Eine binnen kurzem eintretende Bräunung oder Schwärzung verrät Schwefelwasserstoffgas, welches entsteht, wenn das Jodkalium schwefligsaures oder auch unterschwefligsaures Alkali enthält. Solche Beimengungen, welche zur Verdeckung vorhandenen Jodates dienen sollen, brauchen nur in minimaler Menge zugegen zu sein, um die in Rede stehende Reaktion zu geben. Selbst 0,0001 g Natriumthiosulfat veranlafst eine Bräunung des Bleipapieres nach wenigen Minuten. Die unterschwefligsauren Alkalien machen sich auch bemerkbar bei der letzten Probe des Jodkaliums, nämlich derjenigen auf einen Chlorgehalt durch Schwärzung des vom Jodsilber abgetrennten Filtrats beim Ansäuern, zufolge Abscheidung von Schwefelsilber. Diese Reaktion erfolgt aber nur bei unterschwefligsauren, nicht bei schwefligsauren Salzen, ist also weniger umfassend als die Prüfung des Wasserstoffgases mittels Bleilösung. Jedoch verdienen beide Proben Beachtung.

Pharm. Germ. II läfst das Jodkalium auf einen Gehalt an Sulfat in der Weise untersuchen, dafs 20 ccm der Salzlösung (1 = 20) mit 10 Tropfen Baryumnitratlösung versetzt werden, worauf innerhalb 5 Minuten keine Trübung erfolgen darf. Fast das gleiche Resultat gibt obige Fassung: die Salzlösung (1 = 20) werde durch Baryumnitrat nicht sofort verändert. Letztere läfst dem Arbeitenden etwas mehr Spielraum; sie bindet ihn weniger an die Zahl der Tropfen und Kubikcentimeter, noch an die der Minuten, ohne an Empfindlichkeit wesentlich nachzustehen.

Kalium nitricum.

Kaliumnitrat.

Farblose, durchsichtige, luftbeständige, prismatische Krystalle oder krystallinisches Pulver, in 4 Teilen kalten und weniger als der Hälfte seines Gewichts siedenden Wassers löslich, in Weingeist fast unlöslich. Die wässerige Lösung gibt mit Weinsäure einen weifsen, krystallinischen Niederchlag und färbt sich, mit Schwefelsäure und überschüssiger Ferrosulfatlösung gemischt, braunschwarz.

Die wässerige Lösung (1 = 20) sei neutral und werde durch Schwefelwasserstoffwasser, Baryumnitrat, *Ammoniumoxalat* und Silbernitrat nicht verändert.

1 g des Salzes, nach dem Glühen in 20 ccm Wasser gelöst und mit Salpetersäure übersäuert, darf durch Silbernitrat nicht mehr als opalisierend getrübt werden.

Beim Kalisalpeter mufste noch auf 2 Verunreinigungen Rücksicht genommen werden: auf Kalk und auf Chlorsäure. Daher wurde der Reihe der Reagentien, mit welcher die wässerige Salzlösung versetzt werden soll, noch Ammoniumoxalat hinzugefügt und eine besondere Prüfung des zuvor geglühten Salzes mittels Silbernitrat vorgeschrieben. Überraschenderweise fand sich in den allermeisten Salpetersorten des Handels ein gröfseres oder geringeres Quantum, wenngleich nur Spuren, Kaliumchlorat vor. (Vergl. Archiv der Pharmacie 1886, p. 333.) Es scheint daher diese Verunreinigung eine sehr allgemeine zu sein, und empfiehlt sich ihre Beseitigung bis auf jene Spuren (unter einem halben Prozent), welche obige Probe durch Zulassung einer Opalescenz gestattet. Schon bei $^1/_2$ Proz. Kaliumchlorat erfolgt auf Zusatz des Silbernitrats zur übersäuerten Lösung des geglühten Salzes alsbald starke Trübung, die innerhalb 5 Minuten in volle Undurchsichtigkeit übergeht.

Kalium permanganicum.

Kaliumpermanganat.

Dunkelviolette, fast schwarze Prismen von stahlblauem Glanze, welche mit 20,5 Teilen Wasser eine blaurote Lösung geben. Die wässerige Lösung (1 = 1000) ist ohne Wirkung auf Lackmuspapier und wird durch Ferrosalze, schweflige Säure, Oxalsäure, Weingeist und andere reduzierende Körper entfärbt. Viele leicht verbrennliche Substanzen entzünden sich beim Zusammenreiben mit dem trockenen Salze.

0,5 g des Salzes, mit 2 g Weingeist und 25 g Wasser zum Sieden erhitzt, müssen ein farbloses Filtrat geben, welches weder durch Baryumnitrat noch durch Silbernitrat mehr als opalisierend getrübt, und nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und metallischem Zink durch Jodzinkstärkelösung nicht blau gefärbt werden darf.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Die Lichtempfindlichkeit des Salzes, von Reifsmann experimentell nachgewiesen, macht Schutz vor Licht notwendig.

Kalium sulfuratum.

Schwefelleber.

Ein Teil Schwefel 1

und

Zwei Teile Pottasche 2

werden innig gemengt und in einem geräumigen, bedeckten, eisernen oder irdenen Gefäfse so lange unter zeitweiligem Umrühren über gelindem Feuer erhitzt, bis die Masse aufhört zu schäumen und eine Probe sich ohne Abscheidung von Schwefel in Wasser löst. Die Masse werde sodann auf eine Eisenplatte oder in einen eisernen Mörser ausgegossen und nach dem Erkalten zerstofsen.

Anfangs leberbraune, später gelbgrüne Bruchstücke, welche schwach nach Schwefelwasserstoff riechen, an feuchter Luft zerfliefsen und sich in der doppelten Menge Wasser bis auf einen geringen Rückstand zu einer alkalischen, gelbgrünen, opalisierenden Flüssigkeit lösen.

Die wässerige Lösung (1 = 20), mit überschüssiger Essigsäure versetzt, entwickelt reichlich Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel und gibt ein Filtrat, welches auf Zusatz von Weinsäure einen weifsen, krystallinischen Niederschlag fallen läfst.

Kalium sulfuricum.

Kaliumsulfat.

Weifse, harte Krystalle oder Krystallkrusten, welche in 10 Teilen kalten und 4 Teilen siedenden Wassers löslich, in Weingeist aber unlöslich sind. Die wässerige Lösung gibt mit Weinsäure nach einiger Zeit einen weifsen, krystallinischen, mit Baryumnitrat sogleich einen weifsen, in Säuren unlöslichen Niederschlag.

Die wässerige Lösung (1 = 20) mufs neutral sein und darf weder durch Schwefelammonium, noch durch Ammoniumoxalat und durch Silbernitrat verändert werden. Werden 2 Volumteile der Lösung mit 1 Volumteil Schwefelsäure gemischt und mit 2 Volumteilen Ferrosulfatlösung überschichtet, so darf keine braune Zone entstehen. Am Öhre des Platindrahtes erhitzt, darf das Salz die Flamme nicht dauernd gelb färben.

Kalium tartaricum.

Kaliumtartrat.

Farblose, durchscheinende, luftbeständige Krystalle, die in *0,7* Teilen Wasser löslich, in Weingeist nur wenig löslich sind, beim Erhitzen unter Entwickelung von Dämpfen, welche nach verbrennendem Zucker riechen, verkohlen und dann einen alkalisch reagierenden, die Flamme violett färbenden Rückstand hinterlassen. Die konzentrierte wässerige Lösung

des Salzes gibt mit verdünnter Essigsäure einen im Überschusse unlöslichen, wohl aber in Salzsäure und in Natronlauge löslichen, weifsen, krystallinischen Niederschlag.

Die wässerige Lösung (1 = 20) *sei neutral* und werde weder durch Schwefelammonium, noch durch Ammoniumoxalat, noch, nach Zusatz von Salzsäure, durch Schwefelwasserstoffwasser und durch Baryumnitrat verändert; mit Salpetersäure angesäuert werde sie durch Silbernitrat nicht mehr als opalisierend getrübt. Beim Erwärmen mit Natronlauge entwickele das Salz kein Ammoniak.

Bei vorliegendem Salze wurde das Löslichkeitsverhältnis zunächst richtiggestellt. Das Kaliumtartrat bedarf bei 15° nicht 1,4 Teile Wasser zur Lösung, wie Pharm. Germ. II angibt, sondern löst sich schon in 0,7 Teilen auf. Da diese konzentrierte Lösung rotes Lackmuspapier bläuet, kann man nicht, wie dies Pharm. Germ. II thut, von einer neutralen Flüssigkeit reden. Aber die verdünnte Salzlösung (1 = 20) verändert das rote Lackmuspapier nicht, so dafs man einen Gehalt des Salzes an Kaliumcarbonat an einer deutlich ausgesprochenen alkalischen Reaktion dieser Lösung erkennen kann. Es wurde deshalb die Bestimmung der neutralen Reaktion in den Prüfungsabschnitt gestellt.

Oleum Amygdalarum.

Mandelöl.

Das fette Öl der Samen von Prunus Amygdalus. Hellgelb, bei — 10° klar bleibend, von mildem Geschmacke, spez. Gewicht 0,915 bis 0,920. Wird *1 Volumteil* rauchender Salpetersäure mit *1 Volumteil* Wasser und *2 Volumteilen* des Öles kräftig geschüttelt, so mufs ein weifsliches, nicht rotes oder braunes Gemenge entstehen, welches sich nach einigen *(bis sechs)* Stunden in eine feste, weifse Masse und eine kaum gefärbte Flüssigkeit scheidet.

10 Teile des Öles werden mit 15 Teilen Natronlauge und 10 Teilen Weingeist digeriert, bis die Mischung sich geklärt hat; die auf Zusatz von 100 Teilen Wasser gewonnene klare Lösung scheidet mit überschüssiger Salzsäure eine Schicht Ölsäure ab, welche, von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, mit warmem Wasser gewaschen und im Wasserbade geklärt, bei 15° flüssig bleibt. Dieselbe gebe mit der gleichen Volummenge Weingeist eine klare Lösung, welche bei 15° keine Fettsäure abscheiden und auch nicht getrübt werden darf, wenn man sie mit Weingeist auf ihr doppeltes Volum verdünnt.

Die Prüfung des Mandelöles hat im vorstehenden eine belangreiche Vervollständigung erfahren, welche bei der zur Zeit in grofsem Mafsstabe ausgeführten Gewinnung der fetten Öle der Erdnufs (Arachisöl) und Baumwollensamen (Cottonöl), sowie des Sesamöles von Bedeutung ist. Wie die eingehende Behandlung der Ölprüfung durch Peters in den Oktoberheften des Archivs ergeben hat, erlaubt die aus den fetten Ölen dargestellte Fettsäure, durch Beobachtung ihres Schmelzpunktes resp. ihrer Erstarrungstemperatur, sowie ihrer Löslichkeit in Weingeist, wesentliche Schlüsse zu ziehen auf die Unverfälschtheit der Öle. In dieser Beziehung erfreut sich gerade das Mandelöl günstiger Verhältnisse, weil es fast ausschliefslich aus ölsaurem Glyceryl besteht, während ausser den oben angeführten Ölen auch das Olivenöl mehr oder weniger von den Glycerylverbindungen der Palmitinsäure, Stearinsäure und Arachinsäure enthält. Hierdurch erhöht sich nicht allein der Schmelzpunkt der aus diesen Ölen abgeschiedenen Fettsäuren, sondern nimmt auch deren Löslichkeit in Weingeist ab.

Angegeben finden sich die Schmelzpunkte der Fettsäuren

des	Mandelöles	bei	14,2°
„	Olivenöles	„	24—29°
„	Sesamöles	„	23,5—35°
„	Erdnufsöles	„	26,5—35°
„	Cottonöles	„	32—43°.

Mischungen des Mandelöles mit den anderen der angeführten Öle liefern Fettsäuren, deren Schmelpunkt um so höher über 14° liegt, je mehr von den fremden Ölen zugegen ist. Dahin ausgeführte Versuche haben ergeben, dafs Beimischungen von Olivenöl, Sesamöl, Cottonöl, Erdnufsöl, deren Menge 20 Proz. übersteigt, sich durch das Gestehen der ausgeschiedenen und geklärten Fettsäuren bei 16 bis 17° mit Sicherheit erkennen lassen. Geringere Beimengungen geben sich noch kund durch den Umstand, dafs die weingeistige Lösung der Fettsäuren (1 = 2) bei 16° Abscheidungen fester Fettsäuren macht, wenn das Mandelöl mit einem der genannten Öle vermischt ist. Reines Mandelöl, einschliefslich des sogenannten Pfirsichkernöl (welches man aber bei der Elaïdinprobe erkundet), liefern eine Ölsäure, welche bei 15° selbst nach vielen Tagen kein festes Fett absetzt und dessen weingeistige Lösung (1 = 2) bei 15° dauernd klar bleibt.

Es ist uns also hier ein Mittel an die Hand gegeben, selbst Beimengungen der erwähnten fremden Öle bis zu 20 Proz. mit Sicherheit zu konstatieren. Die Ausführung der Probe ist an keine grofsen Schwierigkeiten gebunden. Man wiegt 10 g des zu prüfenden Mandelöles mit 15 g Natronlauge (nach Pharm. Germ. II) und 10 g Weingeist in ein Kölbchen, welches ca. 150 ccm fafst, und erhitzt im Wasserbade bei einer, den Siedepunkt des Weingeistes nicht erreichenden Temperatur — anderenfalls riskiert man ein Herausspritzen der Flüssigkeit, wenn man nach einiger Ruhe den Inhalt des Kölbchens umschwenkt. Ist die Ver-

seifung nach einer Viertel- bis halben Stunde vollzogen und die Mischung klar geworden, so gibt man 100 g warmes Wasser hinzu, wodurch bei reinem Öle und richtig gestellter Natronlauge eine ganz klare Flüssigkeit entsteht. Nach Ansäuerung mit Salzsäure scheidet letztere die Ölsäure ab, die man im Halse des Kölbchens ansammeln läfst (durch entsprechenden Wasserzusatz), abhebt und in dem inzwischen gereinigten Kölbchen mit warmem Wasser kräftig schüttelt. Dann wird das Gefäfs mit so vielem Wasser angefüllt, dafs die Ölsäure sich im Halse ansammelt; durch Einstellen des Kölbchens in heifses Wasser wartet man die vollständige Klärung der Ölsäureschicht ab, was mitunter einige Stunden beansprucht. Die geklärte Ölsäure wird darauf in ein trockenes Glas abgegossen und für längere Zeit in eine Temperatur von 15° gebracht. Sie bleibt bei reinem Mandelöl dauernd klar, gesteht aber, wenn die Temperatur auf 14 bis 13° sinkt. 1 ccm der flüssigen Ölsäure, in einem graduierten Glasröhrchen mit 1 ccm Weingeist übergossen, löst sich darin klar auf und bleibt auch bei reinem Öle klar, wenn die Probe verschlossen einige Stunden bei 15° hingestellt wird. Beimischungen von 20 Proz. Olivenöl, Cottonöl, Sesamöl, Arachisöl scheiden in dieser Zeit geringe feste Fettmassen ab, welche mit dem Grade der Beimengung vermehrt auftreten und bei 40 bis 50 Proz. jener Öle recht ansehnlich sind. Wird schliefslich die 2 ccm betragende weingeistige Ölsäurelösung mit 2 ccm Weingeist verdünnt, so mufs die Probe klar bleiben. Letztere Prüfung hat die Wahrnehmung selbst geringer Beimengungen von Paraffinöl zum Zwecke. Enthält das Mandelöl mehr als ein Drittel Paraffinöl, so entsteht keine klare Seifenlösung; aber geringere Beimengungen des letzteren bleiben sowohl in der Seifenlösung, wie später in der konzentrierten weingeistigen Ölsäurelösung aufgelöst, scheiden sich aber bei einem gröfseren Weingeistzusatz aus und machen die Probe trübe. Der Weingeistzusatz darf aber nicht noch mehr vergröfsert werden, weil sonst auch bei reinem Öle eine Opalescenz erfolgt.

Durch das besprochene Verfahren läfst sich weder Mohnöl noch Sonnenblumenöl entdecken, da deren Ölsäuren einen von dem des Mandelöls nur wenig differierenden Schmelzpunkt und analoge Löslichkeit in Weingeist besitzen. Das Mohnöl wird jedoch bei der Elaïdinprobe wahrgenommen sowohl durch eine bräunliche Farbe des erstarrten Öles, als auch durch flüssige Partien, die letzteres durchsetzen oder über ihm schwimmen. Die Elaïdinprobe erfuhr im Texte eine Änderung durch Annahme von Volumteilen an Stelle der Gewichtsteile, sodann durch Verminderung der Ölmenge gegen die Säure, da alsdann das Erstarren des Mandelöls selbst aus bitteren Mandeln nach 5 bis 6 Stunden erfolgt, bei vermehrter Ölmenge oft aber erst nach 1 bis 2 Tagen. Jedenfalls ist auf die Beschaffenheit der rauchenden Salpetersäure sehr Rücksicht zu nehmen, da von dem Gehalte derselben an Untersalpetersäure der ganze Erfolg abhängt. Nötigenfalls verstärke man sich die Säure des Handels durch Einleiten von Untersalpetersäuredämpfen, an

welchen jene häufig zu arm ist. Sie mufs eine stark rotgelbe Farbe, keine hellgelbe, besitzen und reichliche Dämpfe entwickeln.

Oleum Anisi.

Anisöl.

Das ätherische Öl der Früchte von Pimpinella Anisum. In der Kälte eine weifse Krystallmasse, bei 15° zum Teil schmelzend, *bei 21°* vollkommen geschmolzen eine farblose *oder schwach gelbliche,* stark lichtbrechende, sehr aromatische Flüssigkeit von 0,980 bis 0,990 spez. Gewicht. Das Anisöl ist in Weingeist klar *löslich;* diese Lösung ist ohne Wirkung auf Lackmus und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. 1 Tropfen Anisöl, mit Zucker verrieben und mit 500 g Wasser geschüttelt, mufs demselben reinen Anisgeschmack mitteilen.

Dieser Artikel ist bis auf wenige Zusätze unverändert geblieben: dafs das Anisöl bei 21° völlig schmilzt, in diesem Zustande nicht selten eine schwach gelbliche Farbe hat und sich in Weingeist klar löst. Pharm. Germ. II sagt von ihm aus: es sei mit Weingeist klar mischbar — was unter Umständen zu Mifsverständnissen führen kann. Bei 30° löst sich das Anisöl in 1,5 Teilen, bei 24° in 2 Teilen, bei 15° in 3 Teilen Weingeist.

Von der Aufnahme eines allgemein gehaltenen Artikels: Olea aetherea, wurde Abstand genommen. Es könnten darin einige Gesamtcharaktere der ätherischen Öle nebst allgemeinen Prüfungsvorschriften Platz finden, wie dies in Pharm. Germ. I geschah. Aber in der Löslichkeit zu Alkohol, auch zu absolutem, im Verhalten gegen Lackmus, in der Beschaffenheit des Verdampfungsrückstandes und ähnlichem stimmen nicht sämtliche ätherischen Öle überein und gibt es in jedem dieser Punkte mehr oder weniger Ausnahmen. Von solchen gemeingiltigen Bestimmungen bleiben demnach nur wenige bestehen, die zu wenig Material bieten für einen nutzbringenden Artikel.

Oleum Aurantii Florum.

Pomeranzenblütenöl.

Das durch Destillation mit Wasser aus frischen Blüten der Citrus vulgaris gewonnene Öl. *Gelbe bis* bräunliche Flüssigkeit von feinstem Wohlgeruche; mit etwas Weingeist überschichtet zeigt sie, wenn man das Glas langsam hin und her neigt, *häufig* eine schön violette Fluorescenz. Die weingeistige Lösung des Öls schmeckt bitterlich und verändert Lackmus nicht.

Da das Pomeranzenblütenöl, zumal im frischen Zustande, eine mehr gelbe als braune Farbe besitzt, empfiehlt sich bei der Bezeichnung seiner Färbung ein dahin zielender Zusatz. Auch mufs bei Erwähnung der violetten Fluorescenz, welche das mit etwas Weingeist überschichtete Öl zeigt, eine Einschränkung eintreten, da diese Eigenschaft durchaus keine jedem Pomeranzenblütenöl eigentümliche ist und häufig ausgezeichneten Marken fehlt. Da sie sich dann wieder bei Ölsorten geringerer Qualität findet, kann sie zugleich nicht als Kriterium der Güte gelten.

Oleum Cacao.

Cacaobutter.

Das aus den entschalten Samen der Theobroma Cacao geprefste Fett, von blafsgelblicher Färbung, im angenehmen, *nicht ranzigen* Geruch und milden reinen Geschmack an Cacao erinnernd. Die Cacaobutter ist bei 15⁰ spröde, sie schmilzt bei 30 bis 35⁰ klar. Die Auflösung in 2 Teilen Äther bleibt während eines Tages bei 12 bis 15⁰ ungetrübt.

Pharm. Germ. II beschreibt die Cacaobutter als eine nur sehr blafsgelbliche Fettmasse. Da bekanntlich das frisch ausgeprefste Cacaoöl von entschieden gelblicher Farbe ist und bei längerer Aufbewahrung blasser wird, würde durch die Bezeichnung der Pharm. Germ. II gerade altes Fett bevorzugt sein. Deswegen sind die Worte: „nur sehr" im obigen Texte weggeblieben.

Die von einer Seite vorgeschlagene Untersuchung auf freie Fettsäure mittels Durcharbeiten der Cacaobutter mit Weingeist und Prüfung des letzteren mit Lackmuspapier wurde als zu weitgehend verworfen, da schon frisch ausgeprefstes Cacaoöl bei solcher Behandlung empfindliches Lackmuspapier rötet. Ranzidität läfst sich durch den Geruch in hinreichender Weise erkennen.

Oleum Cajeputi.

Cajeputöl.

Das ätherische Öl der Blätter von Melaleuca Leucadendron, meistens durch Kupfer grün gefärbt. Von eigentümlichem Geruche und aromatischem, etwas bitterlichem Geschmacke. Schüttelt man das Öl mit Wasser, welchem man 1 Tropfen verdünnter Salzsäure zugegeben, so verliert es seinen grünen Farbenton. Trägt man bei 50⁰ allmählich 1 Teil gepulvertes Jod in 5 Teile Cajeputöl ein und kühlt das Gemenge ab, so erstarrt es zu einem Krystallbrei.

Oleum Calami.

Kalmusöl.

Aus dem Wurzelstocke des Acorus Calamus destilliertes Öl. Von bräunlich-gelber Farbe, sehr aromatisch, mit bitterem Beigeschmacke. Mit gleichviel Weingeist verdünnt wird das Kalmusöl durch einen Tropfen Eisenchloridlösung dunkelbraunrötlich gefärbt.

Oleum camphoratum.

Kampferöl.

Eine filtrierte Auflösung von

Einem Teile Kampfer 1

in

Neun Teilen Olivenöl . . . . 9.

Resina Dammar.

Dammarharz.

Von Dammara alba (Agathis alba), Dammara orientalis, Hopea micrantha, Hopea splendida und wohl noch anderen südindischen Bäumen. Gelblich-weifse, durchsichtige, stalaktitische Tropfen oder mehrere Centimeter grofse, teils birnförmige, teils keulenförmige Stücke oder unförmliche Klumpen. Sie ritzen Colophonium und liefern beim Zerreiben ein weifses, geruchloses Pulver, welches bei 100° nicht erweicht.

Das Dammarharz ist reichlich löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, weniger in Weingeist und Petroleumbenzin.

Resina Jalapae.

Jalapenharz.

Ein Teil gröblich gepulverter Jalapenknollen 1

wird mit

Vier Teilen Weingeist 4

24 Stunden unter öfterem Umschütteln digeriert und nach dem Erkalten geprefst. Auf den Rückstand werden nochmals

Zwei Teile Weingeist 2

gegossen und wie vorher verfahren.

Von den gemischten und filtrierten Auszügen wird der Weingeist abdestilliert und das zurückgebliebene Harz mit warmem Wasser abgewaschen, bis sich dieses nicht mehr färbt. Das Harz wird dann im Dampfbade unter Umrühren ausgetrocknet, bis es nach dem Erkalten zerreiblich ist.

Es ist braun, an den glänzenden Bruchrändern durchscheinend, leicht zerreiblich, leicht in Weingeist, aber nicht in Schwefelkohlenstoff löslich.

In einem verschlossenen Glasgefäfse mit 5 Teilen Ammoniak erwärmt, gibt es eine Lösung, welche beim Erkalten nicht gelatinieren darf, beim Abdampfen einen *bis auf geringe Harzmengen* in Wasser löslichen Rückstand hinterläfst, auch beim Übersättigen mit verdünnter Essigsäure *unter Ausscheidung geringer Harzmengen nur schwach getrübt* wird.

Mit der zehnfachen Wassermenge angerieben, gebe das Harz ein fast farbloses Filtrat.

Vorsichtig aufzubewahren.

Pharm. Germ. II hat zur Charakterisierung des Jalapenharzes und zur Unterscheidung desselben von dem Harze der sogen. Jalapenstengel die eigenartige Erscheinung zur Geltung gebracht, dafs das vorzugsweise aus Convolvulin bestehende Jalapenharz bei der Behandlung mit Alkalien in die in Wasser lösliche Convolvulinsäure übergeht, also bei der Ansäuerung der ammoniakalischen Lösung des Harzes nicht zur Ausscheidung gelangt, auch der Verdampfungsrückstand dieser Lösung von Wasser aufgenommen wird. Daraufhin schreibt dieses Gesetzbuch vor: „Die Lösung des Jalapenharzes in 5 Teilen Ammoniak bleibe beim Übersättigen mit Säuren klar; dampft man sie aber ohne weiteres ab, so mufs der Rückstand in Wasser löslich sein.“ Hierbei hat es aber übersehen, dafs dies nur von dem durch Behandlung mit Äther gereinigten Jalapenharze gilt, nicht aber von dem nach obiger Vorschrift aus den Jalapenknollen gewonnenen Harze, welches neben dem Convolvulin auch stets geringe Mengen Jalapin enthält. Dieses Jalapin ändert sich aber durch die Behandlung mit Ammoniak nicht in eine in Wasser lösliche Substanz um, mufs sich also beim Ansäuern der ammoniakalischen Lösung harzartig ausscheiden, sowie beim Auflösen des Verdampfungsrückstandes dieser Lösung als harzige Masse ungelöst zurückbleiben. Wie daher bereits die vorläufige Veröffentlichung der Pharmakopöekommission vom Jahre 1885 berichtigt hat, ist auch im vorstehenden die wahre Sachlage gewürdigt worden.

Zugleich wurde die Bestimmung aufgenommen, dafs das Harz beim Anreiben mit Wasser letzteres nicht färben dürfe. Geschähe dieses, so wäre das Jalapenharz nicht hinreichend mit Wasser ausgewaschen.

Veranlassung für eine solche Bestimmung gab die Thatsache, dafs im Handel vielfach ungenügend ausgewaschenes Harz sich vorfindet. Ungenügendes Auswaschen hat aber nicht sowohl einen Rückhalt an Farbstoff zur Folge, als auch einen solchen an Zucker und anderen in Wasser löslichen Bestandteilen der Jalapenknollen.

Rhizoma Calami.

Kalmuswurzel.

Das von Wurzeln, Blattscheiden und Stengeln befreite, nicht geschälte, bis 2 dm lange Rhizom des Acorus Calamus. Es ist oberseits durch Blattnarben in dreieckige graue Felder getheilt, welche mit den braunen Stammstücken abwechseln; unterseits erheben sich die in Zickzacklinien geordneten, dunkelbraunen, scharfrandigen Wurzelnarben nur wenig aus der braunen, längsrunzeligen Rinde. Auf dem elliptischen, durchschnittlich 1,5 cm breiten, bräunlichen Querschnitte ist der Gefäfsbündelcylinder von der ungefähr dreimal schmäleren, meist etwas dunkleren Rinde umschlossen. Von eigentümlichem Aroma und zugleich bitterem Geschmacke.

Rhizoma Filicis.

Farnwurzel.

Das ungeschälte Rhizom samt Blattbasen des Aspidium Filix mas, befreit von den Wurzeln und Spreuschuppen. Im Spätjahre zu sammeln. Die kantigen, gekrümmten, einige Centimeter langen und ungefähr 1 cm dicken Blattbasen zeigen auf dem Querbruche in dem grünlichen, mehligen Gewebe ungefähr acht scharf umschriebene Gefäfsbündel; eine etwas gröfsere Zahl bietet der Stamm selbst dar. Von süfslichem und kratzendem, etwas herbem Geschmacke, ohne erheblichen Geruch.

Die Farnwurzel mufs jedes Jahr erneuert werden.

Rhizoma Galangae.

Galgantwurzel.

Rotbraune, cylindrische Stücke des derbholzigen Rhizoms der Alpinia officinarum. Knieförmige, bis 7 cm lange, oft etwas knollig bis zur Dicke von 2 cm anschwellende Glieder, welche, in 2 bis

-l rauhfaserigen Schnittflächen endigend, seltener Stengelreste tragen; die ringsumlaufenden Blattnarben sind hell gefranst. Der gröfste Teil des braunen Querschnittes besteht aus der Rinde, deren Breite den Durchmesser des etwas dunkleren Gefäfsbündelcylinders übertrifft. Geruch und Geschmack sehr gewürzhaft.

Rhizoma Graminis.

Queckenwurzel.

Der zerschnittene strohartige Wurzelstock des Triticum repens. Die bis 5 mm langen, 3 mm dicken, glänzend blafsgelben, kantigen Stücke zeigen einen schmalen, hohlen Gefäfsbündelkreis innerhalb des stärkemehlfreien Rindengewebes. Die Queckenwurzel schmeckt süfslich.

Syrupus Papaveris.

Mohnsyrup.

Zehn Teile zerschnittener Mohnköpfe 10
werden nach Durchfeuchtung mit
Sieben Teilen Weingeist 7
mit
Siebenzig Teilen Wassser 70
24 Stunden maceriert. Die durch Auspressen gewonnene Kolatur wird im Dampfbade auf
Fünfunddreifsig Teile 35
abgedampft und filtriert.

Dieselben geben mit
Fünfundsechzig Teilen Zucker 65
Hundert Teile Syrup . . . . 100.

Er sei bräunlich-gelb.

Durch die Maceration an Stelle der von der Pharm. Germ. II. vorgeschriebenen Digestion wird die Überladung des Aufgusses mit den schleimigen Stoffen der Mohnköpfe vermieden. Zugleich findet eine Erhöhung des Wasserquantums statt, da die Mohnköpfe viel Flüssigkeit zurückhalten. Durch das nachfolgende Abdampfen der Kolatur werden dann die Eiweifsmaterien vollständig beseitigt. Eine noch gründlichere Entfernung der zur Verderbnis des Syrups Anlafs gebenden Stoffe würde sich erzielen lassen, indem man den Auszug auf 5 Teile eindampft, den

Rückstand mit der gleichen Menge Weingeist durcharbeitet und nach 24 stündiger Einwirkung die abkolierte Flüssigkeit filtriert und mit so viel Zuckersyrup vermischt, dafs die Gesamtmenge 100 Teile beträgt.

Syrupus Rhamni catharticae.

Kreuzdornbeerensyrup.

Frische Kreuzdornbeeren werden zerstofsen und so lange in einem bedeckten Gefäfse bei ungefähr 20° unter öfterem Umrühren stehen gelassen, bis eine abfiltrierte Probe sich mit dem halben Volumen Weingeist ohne Trübung mischen läfst. Die nach dem Abpressen erhaltene Flüssigkeit wird filtriert.

Fünfunddreifsig Teile derselben 35

geben mit

Fünfundsechzig Teilen Zucker 65

Hundert Teile Syrup 100

Er sei violettrot.

Syrupus Rhei.

Rhabarbersyrup.

Fünfzig Teile zerschnittener Rhabarber 50

Fünf Teile Kaliumcarbonat 5

Fünf Teile Borax *5*

werden mit

Vierhundert Teilen Wasser *400*

12 Stunden maceriert.

Die durch gelindes Ausdrücken gewonnene Kolatur wird zum Aufkochen erhitzt und nach dem Erkalten filtriert.

Dreihundert Teile derselben *300*

geben mit

Hundert Teilen Zimtwasser *100*

und

Sechshundert Teilen Zucker 600

Tausend Teile Syrup 1000

Er sei braunrot.

Um den Rhabarbersyrup, über dessen leichte Verderbnis vielfache Klagen geführt werden, haltbarer zu machen, geschieht in obiger Vorschrift der Zusatz von Borax, sowie das Aufkochen des kalt gewonnenen

Auszugs vor der Filtration. Hierdurch gewinnt man einen Syrup von fast unbegrenzter Haltbarkeit, wie sie auch die nach der jetzigen Weise dargestellte wässerige Rhabarbertinktur auszeichnet. Dafs die Rhabarber nicht stark ausgedrückt werde, verdient noch besonders erwähnt zu werden.

Statt des gröblichen Zimtpulvers, welches Pharm. Germ. II zugleich mit der Rhabarber zum Aufgusse benutzt, wird in obiger Vorschrift dem filtrierten Auszuge eine entsprechende Menge Zimtwasser zugemischt. Der geringe Weingeistgehalt, den letzteres in den Rhabarbersyrup bringt, steht seinem Gebrauche als Medikament für kleine Kinder nicht im Wege; andererseits gewinnt der Syrup an Wohlgeschmack, wenn ihm der Gerbstoffgehalt des Zimts fehlt.

Syrupus Rubi Idaei.

Himbeersyrup.

Frische, zerdrückte Himbeeren werden so lange in einem bedeckten Gefäfse bei ungefähr 20° unter öfterem Umrühren stehen gelassen, bis eine abfiltrierte Probe sich mit dem halben Volumen Weingeist ohne Trübung mischen läfst. Die nach dem Abpressen erhaltene Flüssigkeit wird filtriert.

Fünfunddreifsig Teile derselben 35

geben mit

Fünfundsechzig Teilen Zucker 65

Hundert Teile Syrup 100

Er sei rot.

Amylalkohol, mit dem Syrup geschüttelt, darf sich nicht rot färben.

Die Prüfung des Himbeersyrups durch Schütteln mit Amylalkohol soll eine etwaige Färbung desselben mit Anilinrot nachweisen. Zu dem gleichen Zwecke liefs Pharm. Germ. I den Syrup mit dem halben Volumen Salpetersäure schütteln. Im Falle der Amylalkohol sich rot färbt, liegt eine Färbung mit Anilinrot vor; desgleichen erfolgt bei einem mittels Anilinrot hergestellten, künstlich bereiteten Himbeersyrup Entfärbung resp. Gelbfärbung durch Salpetersäure. Während aber ein echter Himbeersyrup, dessen Farbe durch Anilinrot aufgebessert worden, auf Zusatz der Salpetersäure rot bleibt, gibt ein solcher Syrup immerhin sein Anilinrot an den Amylalkohol ab. Letzteres Prüfungsmittel wirkt mithin viel ausgiebiger, als jenes, was um so belangreicher ist, weil Kunstfabrikate, die nur mit Anilin gefärbt sind, sich sofort durch den eigenen violetten Farbenton verraten. Dagegen lassen sich mit Anilin aufgebesserte echte Himbeersyrupe durch den Augenschein weniger leicht erkennen. Amyl-

alkohol läfst dieselben noch rot, während er sich selber rötet; reine Kunstgemische geben an den Amylalkohol ihr Anilinrot ab, indem sie sich zugleich gänzlich entfärben. Himbeersyrup ohne Anilin erteilt dem Amylalkohol keine Färbung.

Tragacantha.

Tragant.

Der in Blättern und in bandartigen oder sichelförmigen Streifen erhärtete Schleim der Stämmchen zahlreicher Astragalus-Arten Kleinasiens und Vorderasiens, z. B. des Astragalus adscendens, A. leioclados, A. brachycalyx, A. gummifer, A. microcephalus, A. pycnoclados, A. verus. Auszuwählen sind die aus weifsen, durchscheinenden, nur ungefähr 1 bis 3 mm dicken und mindestens 0,5 cm breiten, gestreiften Stücken bestehenden Sorten.

Mit Wasser übergossen, quillt der Tragant stark auf; mit 50 Teilen Wasser gibt der gepulverte Tragant einen trüben, schlüpfrigen, faden Schleim, der durch Natronlauge gelb gefärbt wird. Verdünnt man denselben mit Wasser und filtriert, so färbt sich der Rückstand auf dem Filter schwarzblau, wenn man ihn mit Jod bestreut; die ablaufende Flüssigkeit hingegen wird durch Jodwasser nicht blau.

Trochisci.

Pastillen.

Zur Bereitung der Zuckerpastillen wird die ganze zu verwendende Menge der Arzeneisubstanz mit so viel Zuckerpulver, dafs die daraus gemachten Pastillen je 1 g schwer werden, innig gemischt und darauf unter vorsichtigem Zusatze verdünnten Weingeistes in ein feuchtes, durch Druck eine zusammenhängende Masse bildendes Pulver *oder mit verdünntem Tragantschleim in eine knetbare Masse* verwandelt, aus welcher die verlangte Zahl Pastillen geformt wird.

Zur Bereitung der Chokoladenpastillen wird eine aus gleichen Teilen Cacaomasse und *scharf getrocknetem* Zucker bestehende Chokoladenmasse auf dem Dampfbade geschmolzen und so viel von derselben mit der zu verwendenden Menge der Arzeneisubstanz innig gemischt, dafs jede Pastille 1 g schwer wird. Aus der halb erkalteten Masse wird die verlangte Zahl Pastillen geformt.

Der Zusatz, die Zuckerpastillen auch mittels Tragantschleim zu bereiten, soll Vorsorge treffen für solche Fälle, welche die Benutzung von Weingeist ausschliefsen.

Bei der Darstellung der Chokoladepastillen ist zur Vermeidung des späteren grauen Anlaufens der Pastillen hervorzuheben, dafs das benutzte Zuckerpulver zuvor scharf getrocknet werde.

Trochisci Santonini.

Santoninpastillen.

Sie enthalten je 0,025 g Santonin.

Tubera Aconiti.

Eisenhutknollen.

Die rübenförmigen, durchschnittlich ungefähr 6 g wiegenden Wurzelknollen des Aconitum Napellus, welche, oben ungefähr 2 cm Dicke erreichend, bei 3 bis 8 cm Länge meist sehr allmählich in eine einfache Spitze auslaufen. Sie tragen oben einen kurzen Stengelstumpf oder einen Knospenrest, auf der graubraunen, stark längsrunzeligen Oberfläche die Austrittsstellen zahlreicher Nebenwurzeln. Das innere, weifsliche Gewebe bricht mehlig oder körnig. Dieselben schmecken scharf würgend.

Vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,1.
Maximale Tagesgabe 0,5.

Tubera Jalapae.

Jalapenknollen.

Die Knollen der Ipomoea Purga, meist von birnförmiger Gestalt oder etwas verlängert, von weniger als 1 cm Durchmesser bis über faustgrofs, in eine meist kurze Spitze auslaufend, am oberen Ende kurze, nur wenige Millimeter dicke Stengelreste tragend. Die graubraune, runzelige, höckerige Oberfläche zeigt weder Blattnarben noch Nebenwurzeln. Das sehr dichte Gewebe bricht glatt, mehlig oder hornartig, weder holzig noch faserig und läfst auf weifslichem oder graubräunlichem Grunde dunkle Harzzellen in konzentrischen Zonen erkennen, welche nicht durch strahlenförmige Gefäfsbündel unterbrochen sind.

Die Jalapenknollen schmecken fade, dann kratzend und riechen oft rauchartig.

In der bei Resina Jalapae vorgeschriebenen Weise verarbeitet, sollen die Jalapenknollen mindestens *8* Proz. Harz von den dort angegebenen Eigenschaften liefern.

Vorsichtig aufzubewahren.

Pharm. Germ. II verlangt, wie auch die erste Auflage der Reichspharmakopöe und die siebente Auflage der preufsischen Pharmakopöe, einen Mindestgehalt von 10 Proz. Harz in den Jalapenknollen. Diese Forderung läfst sich jetzt nicht mehr aufrecht erhalten, da schon seit mehreren Jahren solche harzreiche Knollen im Handel nicht mehr vorkommen. Die jetzt gelieferten Knollen besitzen selten mehr als 8 Proz. Harz, die Mehrzahl weniger. Diese Angabe findet von allen Seiten Bestätigung.

Tubera Salep.

Salep.

Die kugeligen oder birnförmigen Knollen verschiedener Ophrydeen des Orients und Deutschlands, z. B. Orchis mascula, Orchis militaris, Orchis Morio, Orchis ustulata, Anacamptis pyramidalis, Platanthera bifolia. Von den zur Blütezeit oder unmittelbar nachher auszugrabenden Knollen werden die den Stengel tragenden beseitigt, die übrigen in siedendes Wasser getaucht, abgerieben und getrocknet. Die Knollen sind dann 0,5 bis 2 cm dick und bis gegen 4 cm lang, von meist etwas rauher, hell bräunlich-grauer oder gelblicher Oberfläche, am Scheitel die Narbe der Stengelknospe zeigend. Das auch im Innern nicht dunkle Gewebe ist sehr hart und hornartig; gepulvert geben die Salepknollen, mit 50 Teilen Wasser gekocht, einen nach dem Erkalten ziemlich steifen, faden Schleim, welcher durch Jod blau gefärbt wird.

Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.

Über Ammoniumbromid.

Von K. Thümmel-Breslau.

Pharm. Germ. II verlangt, dafs das Salz feuchtes Lackmuspapier nicht röten, ebensowenig sich auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefel-

säure sofort gelb färben soll. Pharm. Britt. (1885), Gall. (1884) und Unit. St. (1882) geben an, dafs Ammoniumbromid sich mit der Zeit an der Luft gelblich färbe. Beckurts und Hirsch (Handb. d. Ph. Bd. 1, p. 346) sagen ebenso, dafs das Salz sich mit der Zeit an der Luft gelblich färbe und in diesem Zustande nicht dispensiert werden dürfe. Hager (Comm. z. Pharm. Germ. II, 1883, Bd. 1, p. 306) bezeichnet das Salz als ein nicht völlig licht- und luftbeständiges Pulver, bisweilen mit einem Stich ins gelbliche, in diesem Falle von schwachem Bromgeruch; auch gebe das Salz unter dem Einflusse des Tageslichts und der Luft Ammon ab und enthalte dann Spuren freier Bromwasserstoffsäure, welche sich bei längerem Lagern in freies Brom zersetze. Hager läfst ein blafs-gelblich-weifses Salz noch als Arzeneisubstanz zu. Die private Pharm.-Kommission gibt in ihren Motiven an, dafs das neutrale Salz bei der Aufbewahrung stets saure Reaktion annehme. Dasselbe sagt Schmidt (Pharm. Chem. II. Aufl., Bd. 1, S. 484) und fügt ferner hinzu, dafs ein durch Eintragen von Brom in Ammoniak dargestelltes Ammoniumbromid kleine Mengen einer sauerstoffhaltigen Verbindung enthalte.

Um diese verschiedenen Angaben zu prüfen, mufste festgestellt werden:

1. unter welchen Umständen Ammoniumbromid sauer reagiere, und
2. ob die Angaben, dafs sich durch Einwirkung von Luft und Licht oder bei der Darstellung nach Schmidt Bromsäure bilde (denn nur um diese Sauerstoffverbindung, die dann weiter Brom abgibt, kann es sich handeln), begründet sind.

Zur Entscheidung der Frage ad 1 wurden verschiedene Präparate, teils durch Sättigen von Ammoniak und von kohlensaurem Ammon mit Bromwasserstoffsäure, teils durch Eintragen von Brom in Ammoniak, dargestellt. Die erhaltenen Lösungen wurden weiter entweder zur Trockne im Wasserbade eingedunstet oder zur Krystallisation gebracht. Letzteres wiederum geschah teils mit schwach sauren Salzlösungen, teils mit solchen, die durch Zugabe von kleinen Mengen Ammoniak neutral und schwach alkalisch gehalten waren. Ferner wurden die gewonnenen Krystalle mit Alkohol abgewaschen und nach dem Abpressen zwischen Fliefspapier vom Licht entfernt getrocknet.

Hierbei zeigte sich nun, dafs sämtliche Präparate, auf feuchtes Lackmuspapier gestreut oder in Lösungen 1:5 geprüft, sauer reagierten, etwas stärker, wie man dies beim Salmiak beobachtet. Ebenso rötet aus schwach alkalischer Lösung krystallisiertes und mit

Alkohol abgewaschenes Ammoniumbromid noch feucht blaues Lackmuspapier, also ohne diese Eigenschaft erst beim Aufbewahren erhalten zu haben.

Ad 2 wurde gepulv. Ammoniumbromid, teils rein, teils mit etwas Bromwasserstoffsäure zusammen, in lose bedeckten Gläsern mehrere Monate hindurch den direkten Sonnenstrahlen des Sommers ausgesetzt. Eine Gelbfärbung, Bildung von Bromsäure und nachfolgende Abscheidung von Brom trat in keinem Falle ein. Auch wurden Proben des Salzes aus 16 verschiedenen Quellen bezogen; stets war es weifs und reagierte nicht beim Befeuchten mit verdünnter Schwefelsäure.

Um das Verhalten von bromsäurehaltigem Ammoniumbromid näher kennen zu lernen, mufste dasselbe noch besonders (aus $Ba(BrO_3)_2 + x BaBr_2$ mit $(NH_4)_2SO_4$) dargestellt werden. Mehrfache Versuche zeigten nämlich im Gegensatz zu Schmidt Pharm. Chem. (s. oben), dafs sich beim Eintragen von Brom in Ammoniak keine sauerstoffhaltige Verbindung bildet, sondern nur NH_4Br und Stickstoff entsteht.[1])

Die angestellten Versuche haben aufserdem ergeben, dafs die Prüfung des Ammoniumbromids auf Bromsäure bis zu einem Gehalt von 0,02 Proz. Ammoniumbromat mit verdünnter Schwefelsäure ausreichend ist. Ein solches Salz aber hielt sich im verschlossenen Gefäfs und im zerstreuten Licht aufbewahrt völlig weifs. Sinkt der Gehalt an Bromat jedoch weiter, so ist die Gelbfärbung durch Schwefelsäure nicht mehr deutlich. Gibt man dagegen zu der Lösung des Salzes Jodzinkstärkelösung und dann verdünnte Schwefelsäure, so tritt noch bei Gegenwart von 0,004 Proz. NH_4BrO_3 Blaufärbung ein.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Dinitroisophtalsäure $C_6H_2.(NO_2)_2.(COOH)_2$ erhielten Ad. Claus und St. Wyndham durch Behandlung von Isrophtalsäure mit rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohre. Die Säure ist in kaltem

[1]) Selbstverständlich hat man darauf zu achten, dafs Ammoniak überschüssig vorhanden ist, um die Bildung des gefährlichen Bromstickstoffs zu verhindern.

Wasser nur wenig, leichter in heifsem Wasser, Alkohol und Äther löslich und krystallisiert aus der wässerigen Lösung mit 5 Molekülen Krystallwasser.

Das Natriumsalz $C_6H_2 . (NO_2)_2 . (COONa)_2 + 2H_2O$ ist leicht in Wasser löslich und bildet undeutliche Krystallkrusten.

Das Kaliumsalz ist analog zusammengesetzt.

Das Baryumsalz $C_6H_2 . (NO_2)_2 . (CO_2)_2Ba + 7H_2O$ krystallisiert in charakteristischen, aus rosettenförmig gruppierten Blättchen gebildeten Aggregaten.

Das Calcium- und Magnesiumsalz krystallisieren mit 2 Mol. Wasser. *(Journ. prakt. Chemie 38, p. 313.)*

Dimolekulares Cyanäthyl $C_6H_{10}N_2 = (C_2H_5 . CN)_2$ erhielt E. von Meyer, indem er zu einer Lösung von Cyanäthyl in absolutem Alkohol Natrium in kleinen Stückchen hinzufügte und das ausgeschiedene Reaktionsprodukt — ein Natriumderivat des Cyanäthyls — mit Wasser zersetzte, wobei sich obige Verbindung zunächst als Öl abschied und dann krystallinisch erstarrte. Bei der Reaktion wird unter Entwickelung von Äthan zunächst Cyannatrium und Natriumcyanäthyl gebildet, welches letztere im Entstehungszustande mit einem anderen Molekül Cyanäthyl sich zu besagtem Natriumderivat des dimolekularen Cyanäthyls zusammenlagert:

1. $Na_2 + 2C_2H_5 . CN = NaCN + C_2H_6 + C_2H_4NaCN$;
2. $C_2H_4NaCN + C_2H_5 . CN = C_6H_9NaN_2$;
3. $C_6H_9NaN_2 + H_2O = C_6H_{10}N_2 + NaOH$.

Die polymere Verbindung $C_6H_{10}N_2$ schmilzt bei 47—48° und läfst sich fast unzersetzt destillieren. Durch starkes Erhitzen über ihre Siedetemperatur (258°) zerlegt sie sich nahezu vollständig in zwei Moleküle Cyanäthyl. *(Journ. prakt. Chemie 38, p. 336.)*

Dimolekulares Cyanmethyl $C_4H_6N_2 = (CH_3 . CN)_2$ erhielt R. Holtzwart auf ganz analoge Weise. Aus einem Gemische von Äther und Ligroin krystallisiert es in schneeweifsen Nadeln, welche in Äther, Alkohol und Chloroform leicht, in Wasser mäfsig löslich sind und bei 52—53° schmelzen. *(Journ. prakt. Chemie 38, p. 343.)*

Über molekulare Umlagerungen bei Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe mittels Aluminiumchlorid berichtet J. Schramm. Bei Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe nach der Methode von Friedel-Crafts, nämlich durch Einwirkung von Haloidderivaten der Fettreihe auf Benzol, hatte man bereits Umlagerungen derart beobachtet, dafs man statt des erwarteten Kohlenwasserstoffes einen isomeren erhielt. Schramm studierte nun diese Verhältnisse eingehender und gelangte zu dem Ergebnis, dafs bei der Einwirkung der primären Monochlorderivate der Fettreihe auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid molekulare Umlagerungen stattfinden, und zwar in der Richtung, dafs die Phenylgruppe nicht die Stelle des Chloratoms einnimmt, sondern sich mit einem sekundären oder tertiären Kohlenstoffatom verbindet, das heifst mit einem solchen Kohlenstoffatom, welches mit 2 bezw. mit 3 anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist. Nur bei der Einwirkung solcher Chlorderivate, deren Chloratom bereits mit einem am wenigsten oder gar nicht hydrogenisierten Kohlenstoffatom verbunden ist, finden keine Umlagerungen statt. *(Monatsh. f. Chemie 9, p. 613.)*

Zur Kenntnis des Strychnins. Als Produkte der Destillation des Strychnins mit Natronkalk erhielten Löbisch und Malfatti aufser dem bereits von C. Stoehr erhaltenen Skatol und β-Methylpiridin auch noch

Carbazol, allerdings nur 0.5 Proz. der angewandten Strychninmenge. *(Monatsh. f. Chemie 9, p. 626.)*

Isochinolin. G. Goldschmiedt hat das Isochinolin sowie dessen Additionsprodukte mit Äthylbromid, Benzylchlorid und Phenacylbromid unter geeigneten Verhältnissen der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen und gefunden, dafs hierbei Imide der Phtalsäure entstehen. Diese Reaktion ist typisch für das Isochinolin und dessen Derivate und dürfte somit zur Eruierung von Isochinolinkernen geeignet sein. Verf. will eine Reihe von Alkaloiden darauf prüfen, ob sie Derivate des Isochinolins sind, und demnächst darüber berichten. *(Monatsh. f. Chemie 9, p. 675.)*

Glykokoll. Die direkte Gewinnung des Glykokolls oder der Amidoessigsäure aus Chloressigsäure und Ammoniak in wässeriger Lösung bietet sehr grofse Schwierigkeiten dar. J. Mauthner und W. Snida haben nun gefunden, dafs die Gewinnung sehr gut geht, wenn man nicht Ammoniak allein, sondern neben diesem das kohlensaure Salz eines Metalles auf die Chloressigsäure einwirken läfst.

Welches Metallcarbonat am geeignetsten ist, werden die Verfasser noch feststellen. *(Monatsh. f. Chemie 9, p. 732.)*

Papaverin. Im weiteren Verlaufe seiner Arbeiten über das Papaverin, worüber an dieser Stelle schon mehrfach berichtet wurde, stellte G. Goldschmiedt in Gemeinschaft mit O. Ostersetzer fest, dafs die bei der Oxydation von Papaverin mit Kaliumpermanganat entstehende Säure $C_{10}H_{10}O_6$ mit der Hemipinsäure aus Narkotin nicht identisch, sondern nur isomer ist.

Verfasser stellte die endgiltige Strukturformel des Papaverins fest und gedenkt nunmehr die Synthese desselben in Angriff zu nehmen. *(Monatsh. f. Chemie 9, p. 762 u. 778.)*

Über den Einflufs des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reaktionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen berichtet Julian Schramm. Er fand, dafs bei der Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe absolute Finsternis und andererseits direktes Sonnenlicht genau so wirken, wie niedere Temperatur und bezw. andererseits höhere Temperatur, etwa die Siedetemperatur des betreffenden Kohlenwasserstoffes. In absoluter Finsternis sowohl wie bei niederer Temperatur erfolgt nämlich eine Substitution der Wasserstoffatome im Benzolkern, im direkten Sonnenlichte dagegen werden Wasserstoffatome in den Seitenketten substituiert, ebenso wie in der Siedetemperatnr. *(Monatsh. f. Chemie 9, p. 842.)*

Über Jodoformbestimmung. M. Greshoff hat gefunden, dafs das Jodoform mit Silbernitrat sich im Sinne folgender Gleichung zersetzt:

$$CHJ_3 + 3AgNO_3 + H_2O = 3AgJ + 3HNO_3 + CO.$$

Diese Umsetzung ist ganz geeignet, um zur Bestimmung des Jodoforms in Heil- oder Verbandmitteln zu dienen. Man nimmt z. B. eine kleine Menge der Salbe, etwa übereinkommend mit 0,1 bis 0,5 g Jodoform, schmilzt sie unter Zufügung von 10 g einer 10 proz. Silbernitratlösung im Wasserbade. Nach geschehener Abkühlung nimmt man mittels Äthers das Fett (Vaselin etc.) weg und verdünnt die Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen warmen Wassers. Das Jodsilber wird dann abfiltriert, getrocknet und gewogen. Bei der Untersuchung von Verbandmitteln werden 1 bis 2 g derselben mit Äther deplaciert und der Auszug mit 10 g der Silbernitratlösung (event. mit mehr) digeriert und das Jodsilber wie oben bestimmt.

Die erhaltenen Resultate bewegen sich zwischen 99,5 bis 100 Proz. *(Nieuw Tijdschr. Pharm. Nederl. 1888, p. 349.)*

Den Alkaloidgehalt der Belladonnablätter fand L. van Itallie zu 0,043 Proz. bei frischen Blättern. *(Ibidem p. 354.)*

Pentaäthylbenzol $C_6H(C_2H_5)_5$ wurde von Oscar Jacobsen durch Äthylierung von Benzol mittels Äthylbromid und Aluminiumchlorid und entsprechende Reinigung bezw. Isolierung gewonnen. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur ein dickflüssiges Öl von 0,898 spez. Gew. bei 19°, welches bei 277° siedet. In Eisessigessiglösung läfst es sich bromieren. Das so erhaltene Brom-Pentaäthylbenzol $C_6Br(C_2H_5)_5$ bildet lange, spiefsige Nadeln, die bei 47,5° schmelzen und bei etwa 315° unzersetzt sieden.

Wie Verf. bereits früher mitteilte, wird das Pentamethylbenzol sehr leicht durch Schwefelsäure gespalten in Hexa- und Tetramethylbenzol. So leicht verläuft die Differenzierung beim Pentaäthylbenzol nicht. Schüttelt man das letztere mit dem gleichen Volumen gewöhnlicher Schwefelsäure und fügt zu der kalt gehaltenen trüben Mischung allmählich so viel stark rauchende Schwefelsäure, dafs eine völlig klare braungelbe Lösung entsteht, so scheidet sich das Hexaäthylbenzol $C_6(C_2H_5)_6$ nach 4 bis 5 Tagen völlig aus, wird mit konz. Schwefelsäure, dann mit Wasser und schliefslich mit kaltem Alkohol gewaschen und durch Krystallisation aus toluolhaltigem Alkohol vollständig gereinigt.

Trägt man die von dem rohen Hexaäthylbenzol abgesogene Flüssigkeit in Wasser ein, so scheidet sich eine weiche harzige Masse aus, während die Sulfonsäure des Tetraäthylbenzols in Lösung bleibt. Das Baryumsalz derselben $(C_{14}H_{21} . SO_3)_2Ba + 6H_2O$ ist leicht rein zu erhalten. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 2814.)*

Das Metadiäthylbenzol gewann A. Voswinkel neben der Paraverbindung durch Einwirkung von Äthylbromid und Chloraluminium auf Benzol. Es wurde rein erhalten durch Erhitzen des Amides reiner Sulfonsäure mit Salzsäure. Das m-Diäthylbenzol $C_6H_4 . \overset{1}{C_2H_5} . \overset{3}{C_2H_5}$ bildet eine bei 181 bis 182° siedende, bei —20° nicht erstarrende Flüssigkeit. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird es zu m-Äthylbenzoësäure $C_6H_4 . \overset{1}{C_2H_5} . \overset{3}{COOH}$ und Isophtalsäure oxydiert. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 2829.)*

Die Atomgewichtsbestimmung des Zinns wurde von J. Bongartz und Al. Classen von neuem ausgeführt, und zwar durch Untersuchung bezw. Elektrolyse von Zinntetrachlorid-Chlorkalium, Zinntetrachlorid-Chlorammonium und Zinntetrabromid, sowie durch Oxydation von chemisch-reinem Zinn zu Zinnoxyd. Im ganzen wurden 47 Versuche ausgeführt. Als Mittelwert ergibt sich das Atomgewicht des Zinns zu 118,8, wenn Sauersoff zu 15,96, oder zu 119,1, wenn Sauerstoff zu 16 angenommen wird. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 2900.)*

Putrescin und Tetramethylendiamin. L. v. Udránszky und E. Baumann erhielten aus dem Harn eines an Cystinurie leidenden Mannes mehrere Diamine der Fettreihe, von denen sie zwei mit synthetisch dargestelltem Penta- und Tetramethylendiamin identifizieren konnten. Das Pentamethylendiamin ist identisch mit dem von Brieger bei Fäulnisprozessen erhaltenen Cadaverin und bei weiterer Untersuchung ergab sich, dafs das Tetramethylendiamin mit einem anderen, ebenfalls von Brieger dargestellten Ptomaïne, dem Putrescin, identisch ist. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 2938.)*

Über Filixsäure berichtet G. Daccomo. Dieselbe wurde zuerst als gelber, krystallinischer Niederschlag von Peschier, sowie von Trommsdorff und Osann im offizinellen ätherischen Extrakte bemerkt. Trommsdorff nannte sie Filicin, Luck zeigte später, dafs sie eine Säure ist und Grabowski gab ihr die Formel $C_{14}H_{18}O_5$.

Man erhält sie nach Daccomo bequem, wenn man das ätherische Extrakt mit einer Mischung von 2 Vol. 95proz. Alkohol und 1 Vol. Äther ausschüttelt, wobei die rohe Säure als harzige Masse sich abscheidet, welche mit derselben Mischung abgewaschen und mit wenig Äther längere Zeit am Rückflufskühler gekocht wird. Man erneuert den Äther, bis er keine grüne Färbung mehr zeigt, und erhält schliefslich einen gelblichen Rückstand, der nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Äther konstant bei 179 bis 180° schmilzt.

Die Filixsäure stellt ein glänzendes, geruchloses, schwach gelb gefärbtes krystallinisches Pulver dar. Sie ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol, ziemlich löslich in Äther, Eisessig und Amylalkohol und leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Daccomo fand die Zusammensetzung der Filixsäure zu $C_{14}H_{16}O_5$. Erhitzt man sie mit etwas Wasser ca. 48 Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 170 bis 190°, so wird sie zerlegt unter Abspaltung von Isobuttersäure, welche im Wasserdampfstrome abdestilliert wurde. Aus dem harzigen Rückstande erhielt D. durch Ausziehen mit Alkohol, Lösen der ausgeschiedenen amorphen roten Substanz in Alkalilauge, Ausfällen mit Säure und Lösen in Amylalkohol, woraus sie sich als rotes Pulver abschied, eine Verbindung der Formel $C_{20}H_{18}O_7$. Verf. nimmt an, dafs die Spaltung der Filixsäure erfolgt nach der Gleichung: $C_{14}H_{16}O_5 + H_2O = C_{10}H_{10}O_4 + C_4H_8O_2$ und dafs 2 Mol. $C_{10}H_{10}O_4$ unter Austritt von 1 Mol. Wasser zu der Verbindung $C_{20}H_{18}O_7$ zusammentreten. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 2962.)*

Über die Löslichkeit und Bestimmung von Paraffin. Br. Palewski und Jak. Filemonowicz geben eine Tabelle über die Löslichkeit von Paraffin in einer grofsen Anzahl von Lösungsmitteln. Aus derselben geht hervor, dafs Vaselin, Ceresin, Ozokerit und Paraffin im Eisessig fast unlöslich sind. Schüttelt man ein flüssiges Petroleumprodukt, in welchem feste Kohlenwasserstoffe (Weichparaffin oder Gesamtparaffin) vorhanden sind, gut mit der genügenden Menge Eisessig, so gehen die flüssigen Kohlenwasserstoffe in Lösung und das vorhandene Paraffin wird ausgeschieden. Man sammelt es auf gewogenem Filter, wäscht zwei- bis dreimal mit Eisessig, dann zwei- bis dreimal mit Alkohol von 75° Tr., trocknet und wägt. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 2973.)*

Bei der Oxydation der Arabinose durch Salpetersäure erhielt Kiliani Arabonsäure $C_5H_{10}O_6$, wenn er 1 Teil Arabinose mit 2 Teilen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 im Wasserbade bei 35° digerierte. Die Oxydation dauert etwa 6 Stunden lang, die Arabonsäure wird durch Kochen mit Calciumcarbonat als arabonsaures Calcium $(C_5H_9O_6)_2Ca + 5H_2O$ gewonnen.

Wenn K. jedoch $2^1/_2$ Teile Salpetersäure verwandte und nach beendigter Gasentwickelung bis zum vollständigen Verschwinden der Salpetersäure bezw. ihrer Zersetzungsprodukte erhitzte, so erhielt er nach dem Kochen mit Calciumcarbonat das Calciumsalz der Trihydroxyglutarsäure $C_5H_8O_7$. *(Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 3006.)*

Die aus dem Flohsamenschleim (Psyllium gallicum) **entstehende Zuckerart** beim Behandeln des Schleimes mit verdünnter Schwefelsäure hat R. W. Bauer näher untersucht und gefunden, dafs sie identisch ist

mit dem Holzzucker $C_6H_{12}O_6$ oder Xylose aus Holzgummi. Dadurch ist das Vorhandensein des Holzgummikohlehydrates, des Xylins, in der Epidermis der Samen von Psyllium gallicum bewiesen. *(Liebig's Ann. d. Chemie 248, p. 140.)* *C. J.*

Vom Auslande.

Die Ozonbildung durch elektrische Funken ist nach den Ergebnissen, welche Bichat und Guntz bei Versuchen mit einem eigentümlich konstruierten Apparate erhalten haben, nicht sowohl Folge einer spezifischen Wirkung der Elektrizität auf den Sauerstoff, als vielmehr hervorgerufen durch die lokale enorme Erhitzung des letzteren. Höchstens könnte man dem elektrischen Strom einen gewissen, die Ozonbildung begünstigenden Einflufs auf den sehr hoch erhitzten Sauerstoff zugestehen, wofür Experimente anderer Forscher sprechen. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 365.)*

Amorphes Antimon, welches schon früher bei der Zerlegung der Haloïdverbindungen des Antimons durch den galvanischen Strom beobachtet wurde, erhielt Hérard durch einfaches Erhitzen von krystallisiertem Antimon zur Rotglut im Stickstoffstrom. Hierbei setzt sich an den kälteren Teilen des Apparates ein graues Pulver ab, welches aus rosenkranzartig aneinandergereihten Kügelchen unter dem Mikroskop zu bestehen scheint und 99 Proz. Antimon enthält. Sein spez. Gewicht beträgt 0,5 weniger als das des krystallisierten Antimons und sein Schmelzpunkt liegt 174^0 höher. Seine Darstellung gelingt weder im leeren Raume, noch im Wasserstoffstrom und ist daher die Vermutung nicht ganz unberechtigt, dafs es sich bei seiner oben beschriebenen Darstellung um eine bei hoher Temperatur entstehende Verbindung von Antimon mit Stickstoff handelt, welche bei der an kälteren Teilen des Apparates herrschenden Temperatur wieder in ihre Bestandteile zerfällt unter Abscheidung des Antimons in amorpher Gestalt. *(Ac. de. sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 407.)*

Die Bestimmung des Zinks bei Gegenwart von Eisen und alkalischen Erdmetallen, sowie Erdmetallen, gelingt nach Ribau in verhältnismäfsig einfacher Weise, indem man zunächst der Lösung der betreffenden Verbindung Natriumcarbonat bis zur beginnenden bleibenden Trübung und dann eine zur Wiederaufhellung gerade genügende Menge verdünnter Salzsäure zusetzt. Jetzt bringt man eine reichliche Menge von Natriumhyposulfat hinzu, verdünnt bis auf einen beiläufigen Gehalt von 1 g Zink im Liter und leitet durch die kalte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff. Das ausgefällte Zinksulfid wird mit Schwefelwasserstoffwasser völlig ausgewaschen und im Wasserstoffstrom getrocknet, worauf man das Gewicht bestimmt. Wie man sieht, beruht diese ganze Methode darauf, dafs unter den bezeichneten Umständen bei Gegenwart von Hyposulfaten von allen genannten und in Frage kommenden Metallen nur das Zink durch Schwefelwasserstoff gefällt wird. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 367.)*

Zur Bestimmung des Lithiums in Mineralwässern verfährt Carnot in der Weise, dafs er nach Entfernung sämtlicher anderer Bestandteile auf bekanntem Wege zu der konzentrierten Mutterlauge, welche nur noch die Chloride der drei Alkalimetalle enthalten kann, Fluorammonium bringt und von dem nach einigen Stunden ausgeschiedenen Fluorlithium abfiltriert. Auf je 3,5 ccm Filtrat mufs später noch 0,001 g Fluorlithium dem gefundenen hinzugerechnet werden. Die Reinheit der ausgeschiedenen Hauptmenge des Fluorlithiums wird aber in der Weise festgestellt, dafs

man das getrocknete und zur Verjagung von Fluorammonium leicht geglühte Salz wägt, dann in Sulfat überführt und dieses wieder wägt, wobei man aus 1 Teil reinem Lithiumfluorid 2,115 Teile Lithiumsulfat erhalten wird, während das Fluorkalium nur 1,50 Teile und das Fluornatrium nur 1,69 Teile Sulfat geben. Würde nur eines der beiden fremden Fluoride zugegen sein, so könnte man schon allein durch die Rechnung aus dem Sulfatminus den Lithiumgehalt finden, so aber thut man besser, wenn das Fluorlithium noch nicht rein ist, die Fällung mit Fluorammonium noch einmal zu wiederholen. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 385.)*

Über die Gärungsfähigkeit der Galaktose, welche bekanntlich neben Glykose beim Kochen von Milchzucker mit verdünnten Säuren entsteht, gehen die Meinungen noch ziemlich auseinander, indem diese Fähigkeit von manchen zugegeben, von anderen wieder bestritten wird. Bourquelot versuchte mit Erfolg, über diesen Gegenstand mit Hilfe methodisch geleiteter Versuche Klarheit zu gewinnen, indem er ausgesüfste und gewöhnliche untergärige Bierhefe auf Lösungen von reiner Laktose sowie auf solche wirken liefs, welche neben letzterer noch wechselnde Mengen entweder von Lävulose oder von Glykose und Maltose enthielten. Dabei ergab sich mit völliger Sicherheit, dafs die gewöhnliche, gewaschene Bierprefshefe des Handels in einer Lösung von reiner Galaktose bei 15° keine Spur von Alkoholgärung hervorruft, während Glykose regelmäfsig unter ihrem Einflufs vergärt. Sobald man jedoch jener Galaktoselösung noch eine kleine Menge Glykose, Lävulose oder Maltose hinzufügt, so findet nicht nur die Gärung der letzteren statt, sondern auch die Galaktose wird in diese hineingezogen. Nicht jede dieser drei die Gärung einleitenden Zuckerarten begünstigt dieselbe in gleichem Grade, es steht vielmehr die Glykose als die hierin ungleich mächtigere obenan, während die Maltose am schwächsten wirkt und die Lävulose die Mitte einnimmt. Ferner ist die Gärungsenergie abhängig von der Menge, in welcher jene Hilfszuckerarten der Galaktose zugesetzt wurden. Es wäre ein Irrtum, zu glauben, dafs jene Hilfszucker zuerst vergären und dann erst die Galaktosegärung beginne, vielmehr vergären vom ersten Moment an beide, so dafs also die Annahme einer Art Auswahl des Gärungsmaterials seitens der Hefe ausgeschlossen erscheint und man eher glauben darf, dafs die leicht gärungsfähigen zugesetzten Zuckerarten der Hefe als Nahrung dienen, womit sie erst die Energie gewinnt, auch sprödere Zuckerarten zu spalten. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 337.)*

Die Oxydationsprodukte der ätherischen Öle, sofern sie sich von selbst bilden, sind ebenso wie die Möglichkeit ihrer Verwertung von Papasogli studiert worden. Hauptsächlich beschäftigte er sich mit dem Terpentinöl und Eucalyptusöl. Schon früher war von ihm nachgewiesen worden, dafs bei der freiwilligen Oxydation der ätherischen Öle kein Ozon, sondern nur Wasserstoffsuperoxyd entstehe. Zum Nachweis anderer unter Einflufs von Luft und Licht bei Berührung mit Wasser sich aus den ätherischen Ölen bildenden Produkte wurde das Wasser mit Äther ausgeschüttelt und sowohl der Verdunstungsrückstand des letzteren, als auch die in ersterem verbliebenen Bestandteile näher geprüft. Es zeigte sich dabei, dafs während der lange dauernden Berührung des Wassers mit den Ölen ersteres aufgenommen hatte Wasserstoffsuperoxyd, Camphorsäure, Camphoresinsäure, Essigsäure und Ameisensäure. Der Verfasser weist darauf hin, wie leicht man bei derartigen Arbeiten dem Irrtum verfallen könne, Wasserstoffsuperoxyd für Ozon anzusehen, da das gewöhnlich benutzte Jodkaliumstärkepapier durch diese beiden Körper, ja sogar durch Kohlensäure gebläut werde. Als

weit geeigneter empfiehlt er Mangansulfatpapier und blaues Lackmuspapier, deren ersteres nur durch Ozon gebräunt und letzteres nur durch Ozon entfärbt wird. Endlich wird noch über die aufserordentlich starke antiseptische Wirkung eines Wassers berichtet, welches man durch längeres Stehen unter einer Terpentinölschicht unter häufigem Umschütteln bei Einwirkung von direktem Sonnenlicht und Luft in wenigen Tagen erhält. Dasselbe macht faulendes Fleisch in kurzer Zeit geruchlos und vernichtet Schimmelpilze wie Bakterien. *(L'Orosi, 1888, September, p. 289.)*

Das Dihydrolutidin, $C_7H_{11}N$, ist derjenige Teil der laut früherem Referate von Gautier und Mourques aus dem Leberthran isolierten Basen, welcher bei 198 bis 200° siedet. Dasselbe bildet eine farblose, etwas ölartige, stark alkalische und sehr ätzende Flüssigkeit von starkem, in der Verdünnung nicht unangenehmem Geruch, welche an der Luft unter Aufnahme von Kohlensäure sich bräunt und verdickt. Das Hydrochlorat und Sulfat krystallisieren in Nadeln, letzteres ist zerfliefslich, das Nitrat reduziert gleich den anderen Hydropyridinbasen Silbernitrat, und sie alle besitzen einen bitteren Geschmack sowie schwach giftige Eigenschaften. Das Studium der Oxydationsprodukte des Dihydrolutidins hat ergeben, dafs man dasselbe als ein Dihydrodimethylpyridin, $C_5H_4(CH_3)_2NH$, anzusehen hat. Keinem Zweifel kann es übrigens unterliegen, dafs die sämtlichen im Thran gefundenen Alkaloide Produkte der Fäulnis der vor dem Pressen lange gelegenen Lebern, also Ptomaïne sind. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 387.)*

Para- und Metaphenylendiamin, jenes aus Orthonitranilin, dieses aus Metabinitrobenzol durch Reduktion mittels nascierenden, aus Zinn und Salzsäure entwickelten Wasserstoffs gewonnen und beide nach der Formel $C_6H_4(NH_2)_2$ zusammengesetzt, sind bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper von sehr stark basischen Eigenschaften, deren chemisches Verhalten mit demjenigen der Leukomaïne und Ptomaïne so viele Übereinstimmung zeigt, dafs Dubois und Vignon auch ähnliche physiologische Wirkungen glaubten voraussetzen zu dürfen, was die nähere Prüfung bestätigte. Beide Stoffe, in der Menge von 0,1 g auf 1 kg Körpergewicht Tieren eingeführt, verursachten rasch Speichelflufs, Erbrechen, Durchfall und nach 2 bis 12 Stunden den Tod. Blut und Gewebe zeigen sich dunkler gefärbt. Daneben kommt jedem der beiden Körper eine spezifische physiologische Wirkung zu, indem die Metaverbindung alle Symptome einer heftigen Grippe hervorruft, während die Paraverbindung aufserordentlich starke Entzündungserscheinungen des Augapfels veranlafst und diesen weit aus seiner Höhle hervortreibt. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 401.)*

Eine neue Methode zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in Vegetabilien und den daraus gewonnenen pharmaceutischen Präparaten einzuführen, schien Cavendoni wünschenswert, da ihn die Methoden von Dunstan, Ranson, Coblentz, Kunz u. A. nicht befriedigten und weil er wahrscheinlich diejenigen von Dieterich und Schweissinger nicht kannte. Er empfiehlt, die betreffenden Pflanzenteile oder deren Extrakte mit 60 proz. und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertem Weingeist zu erschöpfen, diesen Auszug mit einer 10 proz. Lösung von Bleiacetat zu fällen, das Filtrat und Waschwasser mit Schwefelwasserstoff vom Blei zu befreien, nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs durch Erhitzen dem erkalteten Filtrate so lange tropfenweise eine Lösung von 1,35 g Quecksilberchlorid und 5 g Jodkalium in 100 g Wasser zuzusetzen, als noch ein Niederschlag entsteht, welcher nach kurzem Absitzenlassen auf einem Filter gesammelt, gewaschen, bei 40° getrocknet und gewogen wird. Der Autor verlangt von 100 g Folia Bella-

donnae 1,20 bis 1,60 g Niederschlag, entsprechend 0,48 bis 0,64 g Atropin, von 100 g Folia Hyoscyami 0,42 bis 0,80 g Niederschlag, entsprechend 0,16 bis 0,32 g Hyoscyamin, von 100 g Herba Conii 0,25 bis 0,40 g Niederschlag, entsprechend 0,10 bis 0,16 g Coniin, von 100 g Aconitum (welcher Teil?) 0,20 bis 0,40 g Niederschlag, entsprechend 0,06 bis 0,12 g Aconitin, von 10 g des alkoholischen Extraktes von Belladonna 0,60 bis 0,80 g Niederschlag, von Hyoscyamus 0,15 bis 0,18 g, von Conium 0,10 bis 0,16 g, von Aconitum 0,10 bis 0,20 g, von Colchicum 0,30 bis 0,45 g, von Nux vomica 2,70 bis 3,45 g, von Ipecacuanha 2,0 bis 2,70 g Niederschlag, in den 3 letzten Fällen 0,12 bis 0,16, resp. 0,90 bis 1,15 und 0,68 bis 0,90 g Alkaloid entsprechend. Kritische Nachprüfung dürfte am Platze sein. *(L'Orosi, 1888, Settembre, p. 301.)*

Über Berberin hat Marfori hauptsächlich in der Absicht einer Prüfung der Richtigkeit vorhandener Litteraturangaben Untersuchungen ausgeführt und ist dabei allerdings in einigen Punkten zu abweichenden Ergebnissen gelangt. So fand er, dafs das Berberinnitrat nicht, wie bisher angenommen, bei 155° unter Entwickelung rother Dämpfe schmilzt, sondern bis zu 180° vollkommen unverändert bleibt, bei vorsichtiger weiterer Erhöhung der Temperatur aber verkohlt, ohne zu schmelzen. Sodann stellte sich die Angabe als unrichtig heraus, dafs das Berberin beim Erhitzen mit Kalkmilch Chinolin liefere. Endlich zeigte sich, dafs bei der Oxydation von Berberin mittels verdünnter Salpetersäure drei verschiedene Produkte entstehen können, nämlich Berberinsäure ($C_{16}H_{13}NO_6$) oder das Oxyderivat Bioxybinitroberberin oder endlich eine wahrscheinlich mit der Weidel'schen Berberonsäure identische Pyridinsäure. *(Annali di Chim. e di Farmacol. 1888, Septembre, p. 153.)*

Der Nachweis von Harnzucker durch Safranin wird von Crismer warm empfohlen. Nach ihm wird 1 ccm Harn mit 5 ccm einer 0,1 proz. wässerigen Safraninlösung und 2 ccm 10 proz. Natronlauge zum Kochen erhitzt. Tritt hierbei Entfärbung ein, so hat man es stets mit einem pathologischen zuckerhaltigen Harn zu thun, denn schon ein Zusatz von 0,001 g Glykose zu 1 ccm Harn genügt, um jene Entfärbung hervorzurufen. Es kann vorkommen, dafs ein Harn, welcher bei der beschriebenen Behandlung die Safraninlösung entfärbt, mit Fehling'scher Kupferlösung keine Reaktion gibt, aber niemals bleibt die Safraninreaktion aus bei einem Harne, welcher die Fehling'sche Lösung reduziert. (Hierin scheint ein Vorzug und auch ein Fehler dieser neuen Probe zu liegen, denn es ist bekannt, dafs Harne existieren, welche Kupfersalz reduzieren, ohne Zucker zu enthalten; wenn Safranin also immer mit Fehling'scher Lösung im positiven Sinne parallel geht, so hat es in dieser Richtung vor letzterer nichts voraus. Dagegen weifs man ferner, dafs die Kupferreaktion auch bei einzelnen zuckerhaltigen Harnen ausbleibt, und wenn nun hier die Safraninprobe noch positiv ausfällt, so ist das ein Vorzug der letzteren. Der Ref.) *(Ann. de la soc. méd. chir. de Liège, Oct. 1888.)*

Die Cantharidenprüfung der deutschen Pharmakopöe besteht nur in einer Bestimmung des Aschengehaltes, welcher 8 Proz. nicht übersteigen soll, ist also eine höchst unvollkommene. Der französische Kodex geht zwar hierin etwas weiter, indem er einen Mindestgehalt von einem halben Prozent Cantharidin vorschreibt, ohne jedoch anzugeben, wie derselbe ermittelt werden soll. Die Kommentatoren nehmen aber an, dafs damit das durch Chloroform ausziehbare Cantharidin gemeint sei. Nun enthält aber die Cantharide durchschnittlich auf je zwei Teile freien Cantharidins noch 1 Teil an Basen gebundenes, und zwar beträgt in guten Sorten der Gehalt an ersterem etwa 0,7, an letzterem 0,3 Proz., der Gesamtcantharidingehalt somit 1 Proz., also noch einmal so viel, als der Kodex verlangt.

Kluge Männer, wohl erfahren in Handel und Industrie, haben es nun verstanden, dieser Milde und Lückenhaftigkeit der französischen Pharmakopöe eine für sie selbst vorteilhafte Seite abzugewinnen, indem sie die ganzen Canthariden mit einem leicht durch Schwefelsäure angesäuerten Alkohol oder Chloroform behandeln, wodurch auch das gebundene Cantharidin in Freiheit gesetzt wird. Entzieht man jetzt den Canthariden durch Chloroform etwa die Hälfte ihres Cantharidingehaltes, so bleibt immer noch so viel übrig, als den Ansprüchen des Kodex genügt, und das Verfahren gibt den Unternehmern „gute Rechnung". Mit Recht verlangt daher Baudin die Angabe eines bestimmten Ausziehungsverfahrens, und zwar eines solchen, welches auch bei der Prüfung ein salzsäurehaltiges Chloroform zum Ausziehen der gepulverten Canthariden verwendet, einen aliquoten Teil des unter Verhütung jeder Verdunstung gewonnenen Filtrates zur Trockne verdunstet und den Rückstand nach dem Auswaschen mit einer beschränkten Menge Schwefelkohlenstoff wägt, wobei für jeden Kubikcentimeter Waschmittel noch 0,00065 g dem direkt gewogenen Cantharidin hinzuzurechnen sind. Der Anspruch an dem Gesamtcantharidingehalt darf natürlich nunmehr auf mindestens 0,75 Proz. erhöht werden. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 391.)*

Salicyl-Eier scheinen da und dort in Frankreich an Stelle der sog. Kalkeier getreten zu sein, wenigstens berichtet Lambert, dafs er eine starke Salicylsäurereaktion erhielt, als er das Eiweifs solcher von einem Händler gekauften Eier mit Wasser schlug, nach dem Ansäuern mit Äther ausschüttelte und den in Wasser aufgenommenen Verdunstungsrückstand des Ätherauszugs mit Eisenchlorid prüfte. Das Einlegen der Eier in Salicylsäurelösung scheint also deren Verderben ebenso gut zu verhindern wie das Einlegen in Kalkwasser, jedoch dürfte die Thatsache, dafs Salicylsäure ins Innere des Eies gelangt, nicht zur Empfehlung des Verfahrens dienen. *(Bull. et. de pharm. de Lyon p. Archiv d. Pharm. 1888, No. 10, p. 440.)*

Die Milchkonservirung durch Kälte scheint nun allen Ernstes von der praktischen Seite angefafst zu werden. Guérin hat über ausführliche Versuche berichtet, welche er in dieser Richtung angestellt hat und aus denen hervorgeht, dafs unter Voraussetzung der Beobachtung eines gewissen Temperaturminimums eine Milch, welche viele Wochen hindurch gefroren gewesen war, nach dem Wideraufthauen sich weder im Geschmack noch in sonst irgend etwas von frischer Milch unterscheidet und noch ebenso gut wie letztere zur Butter- und Käsebereitung verwendet werden kann. In bestimmten Fällen kann also die Milch durch Gefrierenlassen transportfähig gemacht werden, so z. B. in den Eisräumen der Schiffe. *(Rev. internat. des Falsific. 1888, Oct. p. 52.)*

Eine rasche Butteranalyse kann nach Pagnoul und Grenet in folgender Weise ausgeführt werden: Man schmilzt eine gewogene Buttermenge und bringt sie in eine Art von Glashahnburette, worin sie mit etwas Wasser und ziemlich viel Petroläther geschüttelt wird. Nach vollständiger Scheidung läfst man die wässerige Schicht in eine tarierte Porzellanschale ablaufen, deren Austrocknen bei 100° und nachfolgendes Glühen den Gehalt an festen und fixen Stoffen zu bestimmen gestattet, während eine Lösung des Glührückstandes in Wasser und Titration mit Silber das Kochsalz für sich zu bestimmen erlaubt. Von der Lösung des Fettes in Petroläther aber wird ein aliquoter Teil in einen Destillationskolben gebracht, zunächst der Petroläther im Wasserbade vollständig verjagt und nun mit alkoholischer Kalilauge das Fett verseift. Wird jetzt ein Überschufs von Phosphorsäure zugegeben, nachdem man zuvor den Weingeist verjagt und Wasser zugesetzt, so resultiert beim ferneren Kochen ein Destillat, worin die flüchtigen Fettsäuren mit Normalalkali

titriert werden können. Zum erkalteten Rückstand im Kolben aber gibt man Petroläther, und schüttelt mit letzterem wiederholt aus. Diese vereinigten Auszüge hinterlassen beim Verdunsten des Petroläthers die nicht flüchtigen Fettsäuren, welche nun in der zuvor tarierten Platinschale gewogen werden und zusammen mit der durch Rechnung gefundenen Menge der titrierten flüchtigen Säuren den Gesamtgehalt an Fettsäure ergeben. Nachdem man so in einer und derselben Buttermenge alle Einzelbestandteile gefunden hat, könnte man durch einfache Bestimmung der Differenz den Wassergehalt ermitteln, wenn man nicht vorzieht, hierzu eine besondere kleine Probe zu benutzen und diese im Platintiegel bei 100° bis zur Gewichtskonstanz zn erwärmen, welche letztere besonders rasch erreicht wird, wenn man die geschmolzene Butter von einigen zu Kugeln geballten Stückchen getrockneten Filtrierpapiers im Tiegel aufsaugen läfst. *(Journ. d. Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 353.)*

Der Nachweis von Baumwollsamenöl im Schweinefett hat eine praktische Bedeutung gewonnen, seit man die Beobachtung gemacht hat, dafs die uns aus Amerika gelieferte Ware sehr häufig mit obigem Öle und nicht allein mit Oleomargarin vermischt ist, während man die richtige Konsistenz dann wieder durch Beischmelzen von Talg herbeizaubert. Alle diese Zusätze haben einen geringeren Marktwert als ausgelassenes Schweinefett, so dafs, um es kaufmännisch auszudrücken, die Fälschung gute Rechnung gibt. Nach Bishop und Jngé läfst sich das Baumwollsamenöl durch folgende drei Proben mit Sicherheit, jedoch nicht quantitativ, im Fette nachweisen:

Man bringt in einem Becherglas etwa 100 g der Ware in einen Wärmofen und läfst die darin geschmolzene Masse bei 80 bis 90° sich vollständig klären. Nun werden 5 g derselben mit 20 ccm absolutem Weingeist und 3 ccm einer Lösung von 2 g Silbernitrat in 250 g absolutem Alkohol 10 Minuten unter öfterem Bewegen erwärmt. Ist das gesuchte Öl vorhanden, so tritt mehr oder minder starke Färbung ein, anderenfalls nicht.

Ferner schüttelt man 25 g des geschmolzenen Fettes mit ebensoviel einer Lösung von Bleiacetat in seinem doppelten Gewicht Wasser und mit 5 g Salmiakgeist während 24 Stunden öfters durcheinander, wo dann bei Anwesenheit von Baumwollsamenöl die entstandene Emulsion eine mehr oder minder gelbe Farbe zeigt.

Endlich mischt man 20 g des auf etwa 30° abgekühlten Fettes in einem kleinen Becherglas mittels eines Thermometers rasch mit ebensoviel Schwefelsäure und beobachtet die eingetretene bedeutendste Temperaturerhöhung des Gemisches. Dieselbe beträgt bei reinem Fett etwa 35°, bei reinem Baumwollsamenöl 60 bis 70°, bei Gemengen entsprechende dazwischen liegende Werte. Übrigens mufs bemerkt werden, dafs frisch geprefstes Baumwollsamenöl die Silberreaktion stärker, die Bleiacetatreaktion schwächer gibt als altes. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 348.)*

Zum Gelbfärben der Teigwaren werden nach den Erfahrungen von Coreil in betrügerischer Absicht benutzt Binitronaphtolgelb, sogen. NS-Gelb, Safran, Curcuma, Orlean und Pikrinsäure. Der Genannte führt den betreffenden Nachweis systematisch in folgender Art: Von der gepulverten Teigware werden 50 g mit 100 g Weingeist von 90 Proz. einige Tage lang digeriert, von dem alkoholischen Auszuge eine kleine Menge mit einem eingelegten weifsen Wollfaden zur Trockne verdunstet, der Rest teils zurückbehalten, teils in mehrere Platin- oder Porzellanschalen verteilt zur Trockne gebracht. Einen solchen Verdunstungsrückstand behandelt man nun mit etwas konzentrierter Schwefelsäure, wo dann eine Färbung eintritt bei Anwesenheit von Safran, Orlean oder einzelnen

Teerfarben, eine solche aber ausbleibt bei Curcuma, Pikrinsäure und den meisten Teerfarben.

War Safran zugegen, so ist die Färbung des Verdunstungsrückstandes oder Wollfadens durch Schwefelsäure blau, schnell in violett und braun übergehend, der Geruch der Tinktur und ihres Verdunstungsrückstandes der bekannte angenehme, der letztere wenig in Äther, leicht in Weingeist, Wasser und Alkalien, hier ohne Bräunung, löslich.

Bei Orlean färbt sich der Wollfaden durch die Säure dauernd indigoblau, der Verdunstungsrückstand des alkoholischen Auszugs ist wenig in Wasser mit hellgelber, leicht in Weingeist und Äther mit orangegelber, in Alkalien mit dunkelroter Farbe zu einer Flüssigkeit löslich, woraus im letzten Falle Säuren den Farbstoff in Flocken abscheiden.

Bei der allerdings noch nicht beobachteten Anwesenheit von Tropäolinen oder Orangeteerfarben würde sich der Wollfaden mit der Säure rot, violettrot oder gelbbraun, im zweiten Falle mit Alkalien rosa färben.

Hat die Schwefelsäure den Verdunstungsrückstand der Tinktur oder den Wollfaden nicht gefärbt, und wird die Tinktur selbst durch Borsäure sowie durch Alkalien braunrot, während ihr Verdunstungsrückstand sich nur wenig in kaltem Wasser löst, so war Curcuma zugegen.

Pikrinsäure verrät sich durch den bitteren Geschmack des spirituösen Auszugs und die rötliche Färbung, welche der Wollfaden bei Behandlung mit Schwefelammonium annimmt und die auch beim Erhitzen der Tinktur mit Glykose in Gegenwart von Alkalien eintritt. Ferner wird eine schöne, von isopurpursaurem Ammoniak herrührende Färbung erhalten, wenn man den Verdampfungsrückstand der Tinktur mit etwas Ammoniak erwärmt, eindunstet und auf den Rückstand einige Tropfen wässeriger Cyankaliumlösung bringt.

Das Binitronaphtolgelb (Martiusgelb, Manchestergelb) wird in Gestalt einer Natriumverbindung zu dieser Teigfärbung verwendet. Der Verdunstungsrückstand der Tinktur löst sich wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser, und es wird diese Lösung durch Kalilauge nicht, durch Salzsäure weifs gefällt. Leider werden von dieser giftigen Substanz pro Kilogr. Teig oft 0,06—0,08 g zugesetzt.

Die Gegenwart des sog. NS-Gelbs (Sulfobinitronaphtolnatrium) endlich wird daran erkannt, dafs die heifs gewonnene wässerige Lösung des mehrgenannten Verdunstungsrückstandes bei sonst gleichem Verhalten wie oben auch durch Salzsäure nicht gefällt wird, mit konzentrierter Schwefelsäure einen braungelben Niederschlag gibt und durch Zinkstaub entfärbt wird. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 394.)*

Über die Entstehung des Harnstoffs im Organismus sind schon sehr verschiedene Meinungen aufgetaucht. Zwar ist man ganz allgemein darüber einig, dafs das eigentliche ursprüngliche Material die Proteïnkörper seien, und auch darüber herrscht kein Zweifel, dafs die letzteren bei der betreffenden Umsetzung zunächst in Amidoverbindungen übergehen. Dagegen ist man bis zur Stunde noch geteilter Meinung über den unmittelbar den Harnstoff liefernden Körper. Man hat auf cyansaures Ammoniak, auf karbaminsaures Ammoniak und schliefslich auch auf kohlensaures Ammoniak, man kann wohl sagen „geraten", und für jede dieser Annahmen natürlich auch Gründe beigebracht. Nun hat Axenfeld die Richtigkeit der letzterwähnten Ansicht auf experimentellem Wege zu prüfen versucht. Dabei konnte er feststellen, dafs die Harnstoff- und Harnsäuremengen, welche gebildet und eliminiert werden, durch Zufuhr von Ammoniaksalzen allerdings vermehrt werden, aber in einem so bedeutenden Verhältnis, dafs diese Salze selbst durchaus nicht mehr als Quelle der Harnstoffvermehrung, sondern nur als Ursache dieser angesehen

werden können, betrug dieselbe doch bis zum Fünfzigfachen des dem zugeführten Ammoniaksalz entsprechenden Harnstoffquantums. Auch die anderen für die fragliche Theorie in Anspruch genommenen Argumente wurden durch den Versuch widerlegt, so dafs als Endergebnis die Überzeugung entstehen mufste, es sei die Leber zur Umwandlung von kohlensaurem, wie auch von weinsaurem Ammoniak in Harnstoff nicht fähig, somit auch kein Ammoniaksalz als unmittelbare Harnstoffquelle beim Stoffwechsel beteiligt. *(Annali di Chim. e di Farmacol. 1888, Settembre, p. 184.)*

Die Giftigkeit eiweifshaltigen Harnes versuchten Teissier und Roque als diagnostisches Hilfsmittel zu verwerten, und, wie es scheint, nicht ganz ohne Erfolg. Nach ihnen läfst sich hieraus die Prognose einer Albuminurie sicherer als aus irgend etwas anderem aufbauen und über ihre Ursache ein Urteil gewinnen, vorausgesetzt, dafs man in Pausen von mehreren Tagen wiederholte Versuche macht und die Menge des abgesonderten Harnes gleichzeitig berücksichtigt, denn auch ein sehr schwacher Eiweifsgehalt kann ein sehr schweres Nierenleiden andeuten, wenn eben damit eine sehr beschränkte Harnabsonderung verknüpft ist. Damit würde bei Nierenerkrankungen die Eiweifsausscheidung durch den Harn unter Umständen zu einem untergeordneteren Symptom herabsinken. Die intravenöse Einspritzung von Eiweifs enthaltendem Abendharn veranlasst bei Kaninchen stets den von Krämpfen begleiteten Tod. War der Abendharn weniger giftig als der Morgenharn, was unter zwanzig Fällen fünfmal vorkam, so lag stets nur eine leichte Nierenerkrankung vor. Sehr stark giftige Harne besafsen stets einen hohen Gehalt an Gesamtstickstoff. Steigt in einem bestimmten Falle der Grad der Giftigkeit mit der Eiweifsmenge, ohne dafs hieran durch vorherige Entfärbung des zu injizierenden Harns mittels Tierkohle etwas geändert würde, so deutet dieses auf infektiöse Nierenentzündung oder auf Herzaffektion. Im übrigen scheint vorläufig das statistische Material zur Begründung weiterer Schlufsfolgerungen noch etwas zu klein zu sein. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 404.)*

Die Materia medica der Araber umfasst nach Mitteilungen von Bertheraud manche Dinge, welchen bei uns noch keinerlei Aufmerksamkeit oder Studium zugewendet worden ist. So benutzen dieselben Aceras anthrophora als schweifstreibendes Stimulans, eine Globularia als Abführmittel, Eucalyptus bei granulöser Conjunctivitis, Arenaria rubra bei Blasenleiden, Dattelkerne bei Verdauungsstörungen, Lantanaabkochung zu Sitzbädern bei Dysmenorrhöe, Schinus molle endlich bei Blennorrhagie. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 406.)*

Hedwigia balsamifera, eine Terebinthacee der Antillen, besitzt eine sehr starke physiologische Wirkung. Nach Gaucher kommen dabei als ursächliche Bestandteile ein Alkaloid und ein Harz in Betracht. Ersteres veranlasst heftige Konvulsionen, letzteres Lähmung und Temperaturherabsetzung, Wirkungen, welche dem Alkaloid zwar auch nicht ganz abgehen, aber hier doch weit mehr zurücktreten. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, T. 18, p. 396.)* *Dr. G. V.*

Margosaöl ist das Öl der Mandeln von Melia Azadirachta, eines in Indien unter dem Namen „Nim“ bekannten, zur Familie der Meliaceen gehörigen Baumes, dessen Rinde, Blätter und Früchte in Indien als Heilmittel geschätzt sind. Das Margosaöl, in Indien als Wurmmittel und äufserlich angewendet als Heilmittel gegen Rheumatismus geschätzt, wurde von C. J. H. Warden in dessen Laboratorium dargestellt und auf seine

Bestandteile untersucht. Zur Gewinnung des Öles wurde die Frucht gewaschen, um das Fruchtfleisch zu entfernen; die Steine wurden getrocknet, aufgebrochen und die Mandeln bei gelinder Wärme getrocknet und ausgeprefst. Das Öl wurde filtriert, es zeigte im durchfallenden Lichte eine schwachgrünliche Färbung, in dünner Schicht war es gelblich. Es besafs einen starken Knoblauchgeruch und schmeckte äufserst bitter. Spez. Gewicht 0,9235. Bei 10 bis 7° erstarrt es, ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren. Nach 36 stündigem Stehen setzte sich in dem frischgeprefsten Öl ein weifser amorpher Satz ab.

Es gehört zu den nichttrocknenden Ölen und ist leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol etc. Durch wiederholtes Ausschütteln mit Alkohol kann ihm seine Bitterkeit vollständig, der Knoblauchgeruch fast völlig entzogen werden.

Ein bestimmtes Quantum des Öls wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol verdampft und die Seife in Wasser gelöst, der wässerigen Lösung konnte dann mit Äther 1,6 Proz. orangegelbes, bitter schmeckendes Extrakt, aus dem auch ein weifser wachsartiger Körper in geringer Menge abgeschieden werden konnte, entzogen werden. Nach dem Verdampfen des Äthers wurden die löslichen Fettsäuren nach Allen's Methode von den unlöslichen getrennt, erstere betrugen 3,519 Proz., letztere 89,128 Proz. Die flüchtigen Säuren bestanden aus Buttersäure, Spuren von Baldriansäure und Laurinsäure.

Zur Verseifung des Öles waren 19,72 Proz. Ätzkali erforderlich. Das Öl enthält Schwefel, und zwar 0,427 Proz., nach dem Auswaschen mit Alkohol jedoch nur noch 0,109 Proz. Ferner wurde darin gefunden ein neutrales und ein saures Harz, sowie ein bitterer Körper, der die Reaktionen eines Alkaloids zeigte. *(Pharm. Journ. Transact. III. Ser. No. 957, p. 325.)* *J. Sch.*

C. Bücherschau.

Grundzüge der theoretischen Chemie. Mit besonderer Berücksichtigung der Konstitution chemischer Verbindungen, von Dr. Ira Remsen, Professor der Chemie an der John Hopkins Universität in Baltimore. Autorisierte deutsche Ausgabe. Tübingen 1888. Verlag der H. Laupp-schen Buchhandlung.

Wir hatten in den beiden letzten Jahren Gelegenheit, an dieser Stelle zwei andere Werke von Ira Remsen besprechen und mit vollster Überzeugung empfehlen zu können, nämlich dessen „Einleitung in das Studium der Kohlenstoffverbindungen“ und „Einleitung in das Studium der Chemie“. Diesen folgt nunmehr die deutsche Ausgabe der „Grundzüge der theoretischen Chemie“, welche nach der dritten Auflage des Originals übertragen ist.

Es ist zweifellos, dafs zur Zeit nur der Chemiker sich als einen Angehörigen der „Wissenschaft“ Chemie betrachten darf, der vollauf vertraut ist mit den Theorien, welche die Chemie beherrschen. Der gewandteste Analytiker, der tüchtigste Darsteller chemischer Präparate, so hervorragende Spezialitäten sie sein mögen, sind ohne theoretische Durchbildung nicht berechtigt, sich als Chemiker, im wissenschaftlichen Sinne genommen, zu betrachten.

Als ein kürzeres Lehrbuch dieser theoretischen Chemie ist des Verfassers Werk freudig zu begrüfsen, welches mit den beiden oben genannten Werken die klare, präcise und gewandte Schreibweise gemeinsam hat. Es sei kurz ein Teil des Inhaltes erwähnt. Nach der Einleitung bespricht Remsen die Verbindungszahlen, die Atomgewichte und die Atomtheorie, sodann die Untersuchung gasförmiger Verbindungen und fester Elemente und Verbindungen, wobei die Ergebnisse der Gay Lussac'schen Untersuchungen, die Beziehungen zwischen spezifischer Wärme und Atomgewicht, das Dulong-Petit'sche Gesetz etc. etc. klar behandelt werden. Die drei folgenden Kapitel beschäftigen sich mit sehr interessanten Gebieten, dem periodischen Gesetze, der Wertigkeit und der Konstitution oder Struktur der chemischen Verbindungen, wobei auf das Kapitel über Wertigkeit wegen der vorzüglichen Durchführung desselben besonders hingewiesen sei. Gleich dem erwähnten Kapitel über die Struktur der chemischen Verbindungen sind auch die acht folgenden der Betrachtung der Konstitution chemischer Verbindungen gewidmet, indem in ihnen die einzelnen Klassen von Verbindungen ganz speziell abgehandelt werden.

Im 16. Kapitel wendet sich der Verfasser zu einer Besprechung der physikalischen Methoden, wie z. B. spezifisches Volum, Molekularrefraktion, Bildungswärme, Neutralisationswärme u. s. w., welche zur Bestimmung der Konstitution chemischer Verbindungen herangezogen werden. Das folgende Kapitel behandelt die chemische Affinität und das 18. und letzte den Zusammenhang zwischen der chemischen Konstitution und den Eigenschaften der Verbindungen, wobei die Veränderung des Charakters einer Verbindung durch Einführung eines Atoms oder einer Gruppe, das Bestreben gewisser Verbindungen, in bestimmter Weise zu zerfallen, der Einflufs von Atomen und Gruppen auf die durch weitere Substitution entstehenden Produkte und die relative Leichtigkeit, mit welcher isomere Verbindungen in Wirkung treten, klar und leicht verständlich auseinandergesetzt werden.

Ira Remsen's Grundzüge sind als kurzer Führer auf dem Gebiete der theoretischen Chemie durchaus zu empfehlen. Auch Papier und Druck sind tadellos.

Geseke. *Dr. Carl Jehn.*

Encyklopädie der Naturwissenschaften, herausgegeben von Prof. Dr. W. Förster u. s. w. — Erste Abteilung, 55. und 57. Lieferung, enthalten: Handbuch der Botanik. 21. und 22. Lieferung. — Breslau, Eduard Trewendt, 1888. — Je 128 S. in gr. 8⁰.

Vorliegende 21. Lieferung bringt den Schlufs der Dr. Zimmermann'schen Abhandlung: „Die Morphologie und Physiologie der Pflanzenzelle“, indem das 4. Kapitel die physikalischen Eigenschaften des Plasmakörpers zu Ende führt, Kapitel 5 die Aggregation und Kapitel 6 die Mechanik der Zelle behandelt. Es folgt ein Litteraturverzeichnis, nach diesem „Titel und Inhaltsverzeichnis“ zu Band III, 2. Hälfte, dann „Verzeichnis der Holzschnitte“ zu Band III, 1. und 2. Hälfte, endlich „Namen- und Sachregister“ zu Band III, 1. und 2. Hälfte. — Der IV. Band beginnt mit einer hochinteressanten, mit zahlreichen vorzüglichen Holzschnitten geschmückten Abhandlung über „Die fossilen Pflanzenreste“ von Prof. Dr. Schenk. Verf. weist in der Einleitung auf die Schwierigkeiten hin, mit welchen die Untersuchung und Bestimmung fossiler Reste unzweifelhaft verknüpft ist, woher es kommen mag, dafs die Phytopaläontologie von Seiten der Botaniker meist eine weit geringere Berücksichtigung erfahren hat, als dies von Seiten der

Zoologen hinsichtlich der tierischen Reste geschehen ist. Auch der Umstand, dafs in den meisten Lehrbüchern die Paläontologie als Anhängsel an die Geognosie und Geologie geknüpft ist, mag auf jene stiefmütterliche Behandlung Einflufs ausgeübt haben. Indessen haben die bisherigen Untersuchungen, wie Verf. betont, doch zu Resultaten geführt, welche die Aufmerksamkeit und das Interesse der Histologen, Morphologen, Systematiker und Pflanzengeographen verdienen und es rechtfertigen, der Besprechung fossiler Pflanzenreste einen Platz in Hand- und Lehrbüchern der Botanik anzuweisen. Als Begründer der Phytopaläontologie wird Brongniart angesesehen, um ihren weiteren Ausbau haben sich verdient gemacht Göppert, Unger, Ettinghausen, W. Ph. Schimper, Williamson, Saporta, Heer, Renault, Stur, Solms und der Verfasser selbst. — Nachdem Verf. die „Erhaltung der Pflanzenreste“, den „Leitbündelverlauf der Farne, der Gymnospermen und der Angiospermen“, endlich „Inkrustation, Versteinerung und Verkohlung“ besprochen, geht er zur Beschreibung der einzelnen Familien über, mit der Gruppe der Thallophyten beginnend. Pilze, Algen (Dasycladeen, Florideen, Fucoideen), Characeen und Bryineen sind verhältnismäfsig arm an fossilen Resten, in den Farnen aber wird uns eine reiche Formenwelt erschlossen. Zunächst behandelt Verf. die Marattiaceen, Botryopterideen, Ophioglossaceen, dann die leptosporangiaten Farne (Hymenophyllaceen) und, nachdem ein Kapitel über „Blattbau, Blattstiele und Stämme der fossilen Farne“ eingeschoben worden, die heterosporen Filicineen (Marsiliaceen, Salviniaceen). Es folgen die Equisetaceen, Lycopodiaceen, Selaginelleen und Isoëteen. Nun beschreibt Verf. die grofse Abteilung der heterosporen Lycopodineen, deren erste Familie, die wundervollen Lepidodendreen, in die 22. Lieferung hinüberreicht. An die Schuppenbäume reihen sich die nicht minder prächtigen Sigillarieen, diesen folgen Stigmaria, Sphenophylleen, endlich die artenreichen, in ihrem Habitus an Equisetum erinnernden Calamarieen. — Die Gruppe der Gymnospermen umfafst die Familien der Cordaiteen, Cycadeen, Medulloseen und den Anfang der Coniferen. — Mit Spannung sehen wir der Fortsetzung dieser interessanten Wanderung durch die Wunder der Vorwelt entgegen.

Erste Abteilung, 56. Lieferung, enthält: Handwörterbuch der Zoologie, Anthropologie und Ethnologie. 23. Lieferung. — Breslau, Eduard Trewendt. 1888. — 128 S. in gr. 8⁰.

Mit dieser Lieferung, von „Myacites“ bis „Nervenleiste“ reichend, liegt zugleich der Schlufs des V. Bandes vor. Wir begegnen abermals einer grofsen Reihe hochinteressanter Artikel, von welchen wir beispielsweise hervorheben: „Mykenae“, „Mytilus“ (Miesmuschel, Mytilus edulis, ist die in Norddeutschland als Speise beliebte Art, welche kürzlich durch Vergiftungszufälle besondere Aufmerksamkeit erregt hat, indessen sollen dieselben, wie es scheint, durch krankhafte Beschaffenheit des Tieres hervorgerufen worden sein), „Mzab“ (Berberstamm der algerischen Sahara), „Muskelfunktion“, „Muskelsystementwickelung“, „Naga“ (ein zahlreich vertretener Völkerstamm in Assam), „Nautilus“, „Neger“, „Nemathelminthen-Entwickelung“, „Nematoda“, u. s. w.

Von weitgehendstem Interesse erscheint uns der Artikel „Menschenrassen“, aus der Feder des Dr. R. Neuhaufs. Wir können es uns nicht versagen, unseren Lesern wenigstens den Schlufs dieser lehrreichen Abhandlung mitzuteilen. Nachdem Verfasser die verschiedenen Einteilungsvorschläge, von den ersten, zwei Jahrhunderte zurückreichenden Versuchen des Franzosen P. Bernier an bis auf die neuesten Klassifikationen von Huxley, Fr. Müller, Häckel, besprochen, fährt er fort: . . . „In

welchem Verhältnisse stehen nun die einzelnen Rassen zu einander? Haben sie alle gleichen Rangwert, oder sind die einen nur Abteilungen oder Unterabteilungen der anderen? Wir unterlassen es, darauf eine bestimmte Antwort zu erteilen. Die anatomische Anthropologie steckt in den ersten Anfängen. Ein ungeheurer Berg von Arbeiten bleibt noch zu bewältigen, bis sich die Ansichten einigermafsen geklärt haben. . . . . . . Die im Laboratorium ausgeführten Messungen am Skelett und an Den wenigen Individuen fremder Rassen, die zu Schaustellungen nach Europa gebracht werden, besitzen deshalb nur bedingten Wert, da es immer fraglich bleibt, ob wir hier überhaupt einen guten Vertreter der Rasse vor uns haben. Infolge der zahllosen Kreuzungen können nur die Durchschnittswerte zahlreicher Messungen über den Grundtypus Aufschlufs geben. Die Hauptarbeit bleibt also den Reisenden, welche die Rassen im fernen Lande studieren. Leider sind jedoch die Wenigsten dieser Aufgabe gewachsen, und die unklaren, unwissenschaftlichen Berichte tragen nur dazu bei, die Verwirrung noch heilloser zu machen. Es ist dies um so mehr bedauerlich, als die Ureinwohner allerwärts schnell aussterben, da sie die Berührung mit der Civilisation nicht vertragen. Die Tasmanier verschwanden bereits vom Erdboden. Maori, Polynesier, Eskimos, Indianer und viele andere werden binnen kurzem der Vergangenheit angehören. — Soviel ist jedoch gewifs, dafs sich drei Hauptgruppen aussondern lassen: Erstens die Brachycephalen von kleinem Wuchse, gelblicher Haut, breitem, plattem Gesicht, schiefen Augen, kurzen Lidern und spärlich wachsenden harten Haaren von rundem Querschnitt. Zweitens die Dolichocephalen von hohem Wuchse, mit weifser Hautfarbe, schmalem, in der Mittellinie vortretendem Gesicht und hellen Haaren von elliptischem Querschnitt. Drittens die noch stärker Dolichocephalen mit schwarzer Hautfarbe, glatten, spiralig gekräuselten Haaren, starkem Prognathismus und nach hinten vortretendem Gesäfs. — Eine andere Frage ist: haben die Rassen den Werth von Gattungen, Arten oder Varietäten in dem Sinne, den der Zoologe mit diesen Bezeichnungen verbindet? Zwischen den verschiedenen Rassen zeigen sich anatomische Unterschiede, welche gröfser sind als die von den Naturforschern zwischen Varietäten anerkannten, und eben so grofs wie die zwischen Arten. In einigen Fällen scheint der Zwischenraum sogar so weit zu sein wie der zwischen Gattungen. Als einziger Einwand bleibt: Bei Kreuzungen zwischen den verschiedenen Rassen werden Nachkommen erzeugt, die eine konstante Zwischenrasse hervorzubringen vermögen. Jedoch wird auch zwischen Tierarten ein Gleiches beobachtet. — Endlich: stehen die einen Rassen den Affen näher, die anderen ihnen ferner? Mit anderen Worten: Gibt es Rassen, welche den Abstand zwischen Europäern und Anthropoiden verringern? Die exakte Forschung antwortet mit „nein", unbekümmert um den Spott derer, die Doktrinen zu Liebe jedes unbefangenen Urteils sich begeben. Man versuchte, am Skelett der sogen. niedrig stehenden Rassen Merkmale von Affenähnlichkeit aufzufinden; am häufigsten mufste selbstverständlich der Schädel herhalten. Alle Ergebnisse hielten aber einer ernsten Kritik nicht stand. Die individuellen Schwankungen sind in den einzelnen Rassen so grofs, dafs es allerdings nicht schwer fällt, hier und da einiges zu entdecken, was in mehr oder minder ähnlicher Form auch beim Anthropoiden vorkommt, ohne dafs man deshalb berechtigt wäre, von einer Affenähnlichkeit der ganzen Rasse zu sprechen. Dafs der Gesichtsausdruck der Hottentotten, Buschmänner, Australier, Patagonier u. a. ein tierähnlicher sei, galt so lange als ausgemacht, als man jene Rassen nur durch die Beschreibungen und Zeichnungen urteilsloser Reisender kannte. Jetzt, wo wir zahlreiche vorzügliche Portrait-Photogramme dieser sogenannten Wilden besitzen und überdies Gelegen-

heit hatten, Vertreter der verschiedensten Rassen bei uns in Europa zu sehen, ist die Bestialität der Physiognomie verschwunden und an ihre Stelle ein gutmütiger, mitunter recht intelligenter Gesichtsausdruck getreten. Staunend sehen wir, dafs Menschen, von denen wir nicht glaubten, dafs sie bis drei zählen können, in kürzester Zeit verschiedene Sprachen erlernen und sich als die bildungsfähigsten Geschöpfe erweisen. Die genauesten Untersuchungen von Gehirnen, beispielsweise der Feuerländer, ergaben, dafs bei ihnen auch nicht die mindeste anatomische Abweichung vom Bau des Europäergehirns vorkommt. In demselben Mafse, wie sich unsere Kenntnis der verschiedenen Rassen erweitert, erweitert sich die Kluft zwischen Mensch und Anthropoiden."

Zweite Abteilung, 48. Lieferung, enthält: Handwörterbuch der Chemie. 28. Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt, 1888. 128 S. in gr. 8^0.

Nachdem der Aufsatz „Kohlenstoff" (S. 257—272) von Dr. F. Ahrens zu Ende gebracht worden, folgt eine wertvolle Abhandlung über „Kohlenwasserstoffe" (S. 272—289), als deren Verfasser sich die Herren A. Hantzsch und G. Pfeiffer ergeben. Den weitaus gröfsten Teil der Lieferung nimmt die Abhandlung über „Kupfer" (S. 289—356) aus der Feder des Prof. R. Biedermann ein; reich illustriert, dürfte sie durch ihre übersichtliche Darstellung das allgemeinste Interesse hervorrufen. Die folgende Studie über „Lactone und Lactonsäuren" (S. 357—384) wird in der nächsten Lieferung abschliefsen. *A. Geheeb.*

Handverkauf-Taxe für Apotheker. Festgestellt vom Verein der Apotheker zu Berlin. R. Gärtner's Verlagsbuchhandlung.

Der vorliegenden siebenten Auflage ist die Nomenklatur der Pharmacopoea Germanica ed. II. zu Grunde gelegt, es haben aber auch alle die Artikel in derselben Aufnahme gefunden, die in den Apotheken verlangt und geführt werden. Für solche, die rein lokaler Natur, ist hinlänglich Raum behufs Eintragung gelassen. Ebenso haben auch die Gewichtsmengen bei den einzelnen Artikeln Berüksichtigung gefunden. Die gangbaren Mineralwasser, die künstlichen wie die natürlichen, sind p. 108 bis 115 getrennt aufgeführt und die Preise für die einzelnen und auch die gebräuchlichen Flaschen beigefügt. Den Schlufs bildet die Taxe für die Gefäfse, Flaschen, Kruken, Schachteln etc.

Die Taxe ist zu beziehen in Exemplaren mit handschriftlich eingetragenen Preisen nach der revidierten Berliner — geb. à 3,50 Mark — und in solchen ohne Preisangabe à 2,50 Mark. Die Ausstattung ist dem Zwecke entsprechend.

Jena. *Bertram.*

Verhandlungen und Mitteilungen des Vereins für öffentliche Gesundheitspflege in Magdeburg. Redaktion: Oberstabsarzt a. D. Dr. Rosenthal. Magdeburg 1888. Faber'sche Buchdruckerei. In dem vorliegenden 16. Jahreshefte finden wir eine Reihe von Berichten über die im laufenden Jahre im Verein von Sachverständigen gehaltenen, dieses wichtige Kapitel behandelnden Vorträge, die das höchste Interesse und allgemeine Beachtung verdienen. Ich mufs mich hier darauf beschränken, dieselben kurz anzudeuten.

Nach Erstattung eines gedrängten Berichts über die Thätigkeit des Vereins durch den Herrn Redakteur folgen die betreffenden Berichte und Vorträge. Dr. Rosenthal schildert an der Hand statistisch feststehender Thatsachen mehrere unter der Schuljugend ungewöhnlich stark verbreitete Krankheiten — Kurzsichtigkeit, Rückgratsverkrümmung —, die auf der schlechten Konstruktion der Schulbänke beruht. Nach Hervorhebung der

diesen anhaftenden Mängel formuliert er die an dieselben zu stellenden Anforderungen. Über die Bedeutung des elektrischen Lichtes in hygienischer Hinsicht spricht Dr. Krieg und führt aus, dafs dasselbe vor allen anderen künstlichen Beleuchtungsarten den Anforderungen, die an eine solche gestellt werden können, am meisten entspricht. Dr. Aufrecht verbreitet sich über die krankmachenden Bakterien und deren Vernichtung durch Desinfektion. Weitere Vorträge: die Rekonvalescentenpflege (Dr. Barsikow), die Förderung der Volksgesundheit durch Bäder, die Reinhaltung der Städte und Flüsse (Dr. Rosenthal) und andere bilden den weiteren Inhalt des Heftes.

Jena. *Bertram.*

Twenty-fourth Annual Report of the Alumni Association with the exercises of 67th Commencement of the Philadelphia College of Pharmacy. Philadelphia 1888. Der in Grofsoktav erschienene Jahresbericht gibt auf 254 Druckseiten ein übersichtliches Bild von dem Gedeihen, den Versammlungen, Statuten und Einrichtungen dieser 1368 Mitglieder zählenden Gesellschaft. Eine Anzahl interessanter wissenschaftlicher Vorträge legen Zeugnis ab von dem Streben der Gesellschaft, auf wissenschaftlichem Gebiete sich durch neue Forschungen hervorzuthun, um dadurch vor allem die Interessen der pharmaceutischen Wissenschaft zu fördern.

Er gibt ferner Aufschlufs über die im verflossenen Jahre am Philadelphia College of Pharmacy abgehaltenen Prüfungen, die dabei gestellten Aufgaben, sowie über die Prüfungsresultate. Die letzten Seiten des Jahresberichtes bringen eine Zusammenstellung der Statuten der Gesellschaft nebst einer Angabe ihrer Ziele, die darauf gerichtet sind, die während der Studienzeit auf dem Philadelphia College gepflogenen kollegialen Beziehungen auch fernerhin zu pflegen und durch wissenschaftliche Arbeiten und pekuniäre Unterstützungen die Interessen jenes Instituts zu fördern.

Heidelberg. *Julius Schmidt.*

The sixty-eighth annual annoncement of the Philadelphia college of Pharmacy; Philadelphia 1888, ist erschienen. Einrichtung und Lehrplan des stark frequentierten Instituts haben schon in früheren Jahrgängen des Archivs (1882 p. 236; 1885 p. 640) Erwähnung gefunden. Seit seiner Gründung im Jahre 1821 haben 9602 Studierende das Institut besucht, das Hauptkontingent liefern natürlich die verschiedenen Staaten der Union, aber auch Pharmaceuten anderer Länder, aus Kuba, Kanada und europäischen Staaten, besuchen gegenwärtig das Institut. Den „Degree of Graduate of Pharmacy“ (Ph. G.) haben bis jetzt 2814 erworben. Die Lehrstühle der einzelnen Abteilungen sind mit bekannten und bewährten Kräften besetzt, wie: John M. Maisch, Phar. D., Prof. of Materia Medica and Botany; Joseph P. Remington, Phar. M., F. C. S., Prof. of Theory and Practice of Pharmacy; Samuel P. Sadtler, Ph. D., F. C. S., Prof. of Chimistry; Henry Trimble, Ph. G., Prof. of Analytical Chimistry.

Als Anerkennung besonderen Fleifses erhielten auch in diesem Jahre eine Anzahl Studierender wertvolle Preise. Der Jahresbericht schliefst mit dem Namensverzeichnis der in diesem Jahre das Institut besuchenden Studierenden, deren Anzahl sich auf 557 beläuft, wovon 293 der unteren und 264 der oberen Abteilung angehören.

Heidelberg. *Julius Schmidt.*

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

Verzeichnis

über Band 226 des Archivs der Pharmacie (3. Reihe Band 26).

(Jahrgang 1888.)

I. Sachverzeichnis.

A.

Acetanilid, Nachweis; von Vitali 322.
— Prüfung und Eigenschaften; von E. Ritsert 604.
Acetonchloroform; von C. Willgerodt u. A. Geniefser 656.
Ackererde, Bildung stickstoffhaltender organischer Verbindungen; von Berthelot 704.
— Bindung des Stickstoffs; von Berthelot 663.
Acorus Calamus, Bestandteile; von H. Kunz 529.
Acpryanthes aspera 948.
Adhatoda vasica, Bestandteile von D. Hooper 660.
Adonis aestivalis; Wirkung; von Borgiotti 325.
— vernalis, Mifsgestaltung der Blüten 757.
Äpfelsäure im Wollschweifs; von Buisine 749.
Äthan und Methan, Darstellung von Sulfhydraten und Sulfiden; von P. Klason 270.
Äthylnitrit, Darstellung; von T. S. Dymond u. Dunstan 612.
Albumin- u. Proteïnsubstanzen, Synthese; von Schützenberger 802.
Aldehyd u. Alkohol, Verhalt. im Organismus; von Albertoni 84.
Aldehyde, Nachweis im Weingeist; von Gayon 517.
Alkalien, Ätz-, Nachweis von Vergiftungen; von Vitali 516.
Alkaloide, Bestimmung in Vegetabilien; von Cavendoni 1133.
— Reagens; von J. F. Burnett 612.
Alkaloidreaktionen, neue; von Brociner 1040.
Alkohol u. Aldehyd, Verhalt. im Organismus; von Albertoni 84.
Alkohole, Gärungs-, Giftigkeit; von Laborde u. Magnan 85.
Allylalkohole und Obfine, Oxydation; von G. Wagner 554.
Aloë, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 41.
Alumen, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 42.
— ustum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 43.
Aluminium sulfuricum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 44.
— Vorkommen in den Pflanzen; von Church 369.
Alstonia constricta 948.
Ameisen bewohnende Pflanzen; von F. O. Bower 279.
Ammoniacum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 45.
Ammoniakgewinnung aus Stickstoff; von M. E. Buchanan 659.
Ammoniak, kohlensaures und Salmiak in festen Stücken; von W. Hempel 458.
Ammonium bromat., Fassung der Pharmakopöe-Kommission 377.

Ammoniumbromid, Haltbarkeit; von K. Thümmel 1124.
Ammonium carbon., Fassung der Pharma-kopöe-Kommission 379.
— chloratum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 380.
— — ferratum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 380.
Amygdalae amarae, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1097.
— dulces, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1097.
Amylalkohol, Bildung bei Glyceringärung; von Ch. Morin 131.
Amylenum hydratum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 645.
Amylium nitrosum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1097.
Amylum Tritici, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1099.
Andromedotoxin; von H. G. de Zaayer 997.
Anilinfarbstoffe, giftige; von Th. Weyl 847.
Anilintrisulfosäure; von G. T. Hartshorn u. C. L. Jackson 846.
Anthracenhydrüre; von L. Lucas 1029.
Antidotum Arsenici, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1009.
Antifebrin, Prüfung und Eigenschaften; von E. Ritsert 604.
— als Hypnoticum; von J. Kell 612.
Antimon, amorphes; von Hérard 1131.
— und Zinn, Trennung; von Loviton 564.
Antimonsäure, Thioderivate; von W. Feit u. K. Kubierschky 655.
Antipyrin, Eigenschaften; von Gay u. Fortuné 753.
— und salpetrige Säure, Wirkung, von Fahlen 755.
Antipyrinreaktionen; von Yacoubian 851.
Antirrhinum majus, Glykosid darin; von Phipson 1046.
Antisepticum, neues; von Bouchard 129.
Apiol; von Ciamician u. Silber 705.
Apocynum cannabinum, Wurzeln desselben; von A. C. Poppenhusen 707.
Apomorphinum hydrochloricum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1100.
Apparate, neue; von G. Neumann 945.
Aq. flor. Aurantii, Pilze darin; von Barnouvin 129.
Aq. chlorata, Bereitung; von Stein 1084.
Arabinose, Oxydation; von Kiliani 1130.
Arctostaphylos Uva Ursi, Haare derselben; von J. Schrenk 803.
Arganin; von Cotton 1039.
Aristotelia maqui, Früchte; von Lajony 706.
Arsen, Bestimmung durch Jod; von E. J. Woollrey 276.
— Nachweis der Präparate; von M. Friedländer u. C. H. Wolff 318.
Arsensäure, Verhalten zu H_2S; von B. Brauner u. F. Tomicek 177.
Arsentrisulfid, Verhalten zu Jod; von R. Schneider 176.
Arzeneimittel, neuere, Aufbewahrung und Dosierung; von B. Fischer 991.
Arzeneiwirkung und chemische Eigenschaften; von J. Klein 918.
Asarum europaeum, Bestandteile der Wurzel; von F. A. Petersen 89.
Asarumöl; von F. A. Petersen 100.
Asparagus ascendens, Ersatz für Salep; von Dymock 325.
Aspidium marginale, Bestandteile; von C. de Walt Keefer 756.
Atherosperma moschata 948.
Athmoskop; von J. M. Caw 710.
Atmung des Blutes und Gewebes; von Gréhant u. Quinquaud 801.
Atome, Lagerung; von J. Wislicenus 368.
Atropa Mandragora, Wirkung der Wurzel 757.

Atropin, Vorkommen in den Organen der Belladonna; von de Wèvre 561.

B.

Bacterium Aceti, Wirkung; von Brown 517.
Bakterien, Bestimmung in der Luft; von R. J. Petri 373.
— — von P. F. Frankland 374.
— Cholera-, Nachweis; von O. Bujwid u. E. K. Dunham 373.
Bakterienwachstum; von Globig 375.
Balsam. peruvianum, Prüfung auf Benzoë und Styrax; von C. Denner 507.
Bandwurmkur; von K. Bettelheim 1032.
Bazillen in den Zwischendecken von Lazaretten; von Utpadel 375.
Bazillus der Kartoffeln; von Globig 376.
Belladonna, Alkaloidgehalt der Blätter; von L. v. Itallie 1129.
Benzole, Chlorbrom-; von Garzino 274.
Benzol, Prüfung auf Thiophen; von C. Liebermann 175.
Berberin; von Marfori 1134.
Berberisalkaloide; von E. Schmidt 329.
Berlin, Soolquelle daselbst; von R. Fresenius 1031.
Betol und Salol, Darstellung und Anwendung; von Robert 703.
Bittermandelöl, Verbindung mit Mannitanhydrid; von Meunier 1043.
Blasenleiden, Mittel dagegen; von B. v. d. Marck. 220.
Bleipflaster, Verstärkung der Klebkraft; von H. Hager 418.
Blut, Ursache der Koagulation; von Halliburton 1091.
— Vorkommen von Basen; von Wurtz 325.
Blutflecken, Erkennung; von F. de la Bellone 467.
Borsäure, konzentrierte Lösungen; von Mansier 513.
Borsäure- und Natriumbicarbonatlösungen, Einwirkung mehratomiger Alkohole; von C. Jehn 495.
Branntwein, Reinigung; von Broyer 518.
Brom und Jod, Nachweis bei Vergiftungen; von Vitali 230.
Bromwasserstoffsäure, Darstellung; von H. Andres 31.
Brotteig, bakteriologisch-chemische Untersuchung; von C. Dünnenberger 544.
Bukublätter; von Y. Shimoyama 64.
— Bestandteile; von Y. Shimoyama 403.
Butter, Prüfung; von Bockairy 610.
— — nach Reichert-Meifsl; von R. Wollny 371.
— rasche Analyse; von Pagnoul und Grenet 1135.
— und Milch, Bestimmung von Trockensubstanz und Fett; von F. Gautter 371.

C.

Calciumkupferacetat, Zusammensetzung und Darstellung; von Fr. Rüdorff 367.
Calciumoxalat, Bildung in den Blättern; von A. F. Schimper 797.
Calciumphosphat, Haltbarkeit der Lösungen; von Jacquemaire 182.
— Lager; von Thomas 567.
Calophyllum Inophyllum, Öl der Samen; von L. v. Itallie 658.
Calycanthin; von Eccles 463.
Camphene, Einwirkung der Ameisensäure; von Lafont 274.
Canarium bengalense; von D. Hooper 1044.
Canthariden, Prüfung; von Baudin 1134.
Caprinsäure, Vorkommen; von Buisin 85.
Carbolkampfer; von M. B. Cochran 226.
Carbolsäurelösungen, Verhalten bei niederer Wärme; von Vicarie 662.

Cascara sagrada, Bestandteile; von P. Schwabe 569, 591.
— — Entbitterung; von F. Gratzer 217.
— — Wirkung; von Bufalini 514.
Cassia Marylandica, Bestandteile; von H. J. M. Schroeter 757.
— nicticans, Bestandteile; von C. S. Gallaher 805.
— Tora, Bestandteile der Samen; von W. Elborne 1046.
Catechu, neues Vorkommen; von F. S. Dymond 225.
Cephaëlis Tomentosa; von F. Ransom 1045.
Ceresin, Nachweis im Wachs; von H. Hager 609.
Chekenbitter; von F. Weifs 681.
Chekenblätter, Bestandteile; von F. Weifs 665.
Chekenblätteröl; von F. Weifs 666.
Chekenetin; von F. Weifs 679.
Chekenin; von F. Weifs 675.
Chekenon; von F. Weifs 670.
Chelidonin, Verhalten u. Salze; von A. Henschke 624.
Chinaalkaloide; von O. Hesse 271.
Chinapflanzungen; von v. Romunde 710.
— in Java 369.
Chinarinden vom Mapiriflufs; von L. Schäfer 303.
Chinin, kieselfluorwasserstoffsaures; von Cavazzi 228.
Chinineisencitrat, Chiningehalt; von R. H. Davies 1047.
Chinin. sulfur., Prüfung 507.
Chinolin, Einwirkung von Schwefelsäure; von G. Georgiewicz 369.
Chinon, Jodderivate; von K. Metzeler 1029.
Chlor, Bereitung für Analysen; von L. de Koninck 991.
— Bestimmung in Pflanzenaschen; von A. Jolles 609.
Chloral u. Chloroform, Nachweis in Flüssigkeiten, von C. Schwarz 792.
Chloralcyanhydrat, Darstellung; von Kaiser u. Schaerges 605.
Chloralcyanhydrin; von E. Utescher 713.
— Bestimmung der Blausäure; von Schaerges 984.
Chloralum hydratum, Nachtrag der Pharmakopöe-Kommission 402.
Chlormetalle, salzsaure; von Engel 1038.
Chloroform, zur Prüfung; von M. C. Traub 417.
— und Chloral, Nachweis in Flüssigkeiten; von C. Schwarz 792.
Chloroformrektifikation; von H. Werner 267.
Chlorstickstoff; von L. Gattermann 457.
Chlorwasser, Bereitung; von Stein 1084.
Cholera, Leucin in den Entleerungen, von Roeser 132.
Cholerabakterien, Reaktion; von O. Bujwid und E. K. Dunham 373.
Choleraimpfung; von Gamaleïa 1041.
Cholera-Ptomaïne; von Caparelli 179.
Cholesterin, Verhalten; von F. Reinitzer 747.
Chromchlorid, Doppelsalze; von G. Neumann 559.
Chromsäure, Vergiftung bei äufserlicher Verwendung; von Tisné 1089.
Chrysanilinnitrat, Wirkung; von Dujardin-Beaumetz 751.
Cicuta maculata, Giftigkeit der Wurzel 797.
Cinchonin, Isomere; von Jungfleisch u. Léger 515.
— optisch verschiedene Isomere; von Jungfleisch u. Léger 323.
Cinnamomum Tamala; von D. Hooper 1045.
Citronen- u. Weinsäure, Verhalten gegen Chromsäure; von Th. Salzer 744.
Citronensäure und Glycerin, Einwirkung; von Clermont und Chautard 131.
Cocagerbsäure; von C. J. H. Warden 709.
Cocaïn, Nachweis bei Vergiftung; von Mussi 1042.

Cocaïn, Nebenalkaloid; von C. Liebermann 1027.
— physiologische Wirkung; von Mosso 179.
— Verbindung mit Saccharin; von M. Hays 423.
— und Salze; von B. H. Paul 462.
Cocapflanzungen in Ostindien; von Warden 707.
Coffeïn, Chlor-, Verhalten gegen Jodmethyl und Natrium; von M. Wernecke 246.
— Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure, Chlorjod etc.; von M. Wernecke 233.
— Verhalten gegen Jodwasserstoff; von M. Wernecke 235.
— und Äthylenbromid; von M. Wernecke 239.
— und Chlorjod; von M. Wernecke 244.
— und Jodäthyl; von M. Wernecke 240.
— und Phenylhydracin; von M, Wernecke 242.
Cognac, Alkohole darin; von Morin 273.
Collodium antisepticum 1036.
Colophonium, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 46.
Congorot, Verhalten; von E. Brücke 559.
Coniferin und Eugenol; von Chiozza 705.
Coniin, künstliches; von A. Ladenburg 848.
Coniumsalbe; von Whitla 612.
Copaivabalsam, Oxydation desselben; von S. Levy und P. Engländer 82.
Cort. Cascarillae, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 381.
— Chinae, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 382.
— Cinnamomi, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 384.
— Condurango, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 384.
— Frangulae, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 385.
— — chemische Bestandteile; von P. Schwabe 569.
— fructus Aurantii; Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1100.
Cort. fructus Citri; Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1101.
— Granati; Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1101.
— Quercus; Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1102.
— Rhamni Wightii, Bestandteil; von D. Hooper 465.
Cotorinde, mikroskopischer Bau; von L. R. Stowell 758.
Creolin; von Schenkel 217.
— von E. Biel und B. Fischer 123.
Crocus; Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1102.
Cruciferenöle, schwefelfrei; von O. Schweifsinger 220.
Cryptocarya australis 949.
Cubebae; Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1102.
Cubebin; von C. Pomeranz 746.
Cyan, künstliche Bildung; von C. Lüdeking 849.
Cyanäthyl, dimolekulares; von E. v. Meyer 1127.
Cyanmethyl, dimolekulares; von E. Holzwardt 1127.
Cyanursäure, Salze derselben; von A. Claus u. O. Putensen 1030.
Cytisus Laburnum, Wirkung; von Prévost und Binet 85.

D.

Desinfektion von Wohnräumen; von S. E. Krupin 1090.
Desinfektionsmittelgemisch; von E. Laplace 1090.
Destillation bei gleichem Druck, Apparat; von W. H. Perkin 756.
Diabetes, gichtische, Mittel dagegen; von Martineau 1034.
Diamidophenylacridinnitrat, Wirkung; von Dujardin-Beaumetz 751.
Dichroa febrifuga; von D. Hooper 1044.
Dihydrolutidin; von Gautier und Mourques 1133.
Dinitroisophtalsäure; von A. Claus und St. Wyndham 1126.

Diolsäure; von Y. Shimoyama 409.

Diosphenol und Verhalten desselben; von Y. Shimoyama 403.

Dioxychinon und Tetroxybenzol; von R. Nietzki und F. Schmidt 1028.

Diphtherie, Quecksilbercyanid dagegen; von Selldén 1035.

— Vorbeugemittel; von O. Johannsen 1032.

Diterpilen; von Lafont 323.

Duboisia Hopwoodii und Myoparoides 949.

E.

Ebullioskop; von Kopp 561.

Eier mit Salicylsäure; von Lambert 1135.

Eis, giftiges; von V. C. Vaughan 1089.

Eisen, Einwirkung von Jod; von Fleury 181.

— Einwirkung des Meerwassers; von C. N. Draper 225.

Eisenchlorid, Dampfdichte und Formel; von W. Grünewald und V. Meyer 456.

— Doppelsalze; von G. Neumann 559.

— Reduktion durch Pepsin u. s. w.; von W. Duncan 276.

Eisenhydroxyd, neues; von Perci 750.

Eisenpeptonatlösung, Bereitung; von Jaillet 86.

Eisensaccharat; von E. Schmidt 137.

Eiter, Reagens darauf; von Vitali 84.

Eiweifs, Farbenreaktionen; von E. Salkowski 993.

— Wirkung von H_2O_2 darauf; von Wurster 179.

Elektrizität, pyromagnetische; von Th. A. Edison 275.

Elixir e Succo Liquirit., Bereitung; von J. Seidel 418.

Embelia Ribes, Bestandteile; von C. J. H. Warden 278.

Emetin, Bestimmung desselben; von A. Kremel 419.

Emodin und Verhalten; von P. Schwabe 578

Enzianwurzel, Abwesenheit von Gerbsäure; von L. v. Itallie 311.

— Tannin darin; von C. J. S. Thompson 224.

Epheupflanze, Bestandteile; von H. Bloch 953.

Erdnufsöl, Säuren desselben; von Ph. Kreiling und L. Schön 458.

Erdöl, tierischen Ursprungs; von C. Engler 743.

Erythrophloeïn; von L. Lewin 219.

— Wirkung fraglich; von Liebreich 318.

Essighefe, Wirkung; von Brown 517.

Essigsäure, Verfälschung; von Massol 560.

Eucalyptus globulus, Bestandteile des Öls; von Voïry 799.

Eugenia Jambolana, Bestandteile der Samen; von W. Elborne 707.

— obovata; von D. Hooper 1044.

Eugenol und Coniferin; von Chiozza 705.

Exaecaria agallocha 949.

Extrakte, Prüfung; von M. Kyritz und C. Traub 987.

— spirituöse, Prüfung; von S. Feldhaus 299.

— Verfälschung mit Dextrin; von Pannetier 274.

Extr. Cascarae Sagradae fluid., Anwendung; von Irving 1091.

— Chinae liquid. de Vrij, Darstellung und Prüfung; von O. Schweissinger 507.

— Glandium maltosaccharatum; von E. Dieterich 419.

— narcotica, Bestimmung der Alkaloïde; von E. Dieterich 419.

— Trifolii, Bereitung 125.

F.

Fermente, vegetabilische; von J. R. Green 850.

Ferrum oxydatum sacchar. Fassung der Pharmakopöe-Kommission 46.

Ferrum oxydatum solub., Darstellung; von E. Dieterich und G. Barthel 31.
— peptonatum; von E. Dieterich 794.
— pulveratum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 49.
— — Prüfung auf Arsen; von J. Bergmann 318.
— reductum, Darstellung; von L. v. Barth 793.
— — Fassung der Pharmakopöe-Kommission 385.
— saccharat., Darstellung und Zusammensetzung; von E. Schmidt 137.
— sesquichlorat., Fassung der Pharmakopöe-Kommission 387.
— sulfuricum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1104.
— — crudum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1105.
— — siccum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1105.
Filixsäure; v. G. Daccomo 1130.
Fleisch, Peptongärung durch Pflanzen; von Marcano 1042.
Fliege, spanische, Entwickelung; von Beauregard 513.
Flohsamenschleim; Umwandlung in Zucker; von K. W. Bauer 1130.
Fluorverbindungen, organische; von O. Wallach und Fr. Heusler 271.
Fol. menth. piperitae, Unterscheidung von viridis; von J. Schrenk 804.
Formaldehyd, Kondensation; von O. Loew 367.
Frangulin; von P. Schwabe 586.

G.

Gärung, alkoholische, Bildung von Basen; von Lindet 560.
Galaktosegärung; von B. Tollens u. W. E. Stone 659.
— von Bourquelot 1132.
Galle, Menschen-, Säure davon; von Schotten 180.
Gallenfarbstoff, Bildung; von J. Latschenberger 559.
Geranium maculatum, Adstringens; von J. V. Shoemaker 279.
Germanium, neues Vorkommen; von G. Krüfs 368.
Gerstenkorn, Mittel dagegen; von Jorisenne 1035.
Gerstenwein; von Jacquemin 610.
Getreide, Entwickelung der Körner; von Balland 1037.
Gewebstoff, künstlicher; von Chardonnet 611.
Gewicht, spezifisches, Bestimmung bei gröfseren Mengen; von O. Kleinstück 166.
Glimmer, künstlicher; von Doelter 1037.
Glukose, Einwirkung von Quecksilberoxyd und Barytwasser; von A. Herzfeld 652.
Glycerin, Bestimmung im rohen; von R. Benedict u. M. Cantor 946.
— arsenhaltiges; von Jahns 1084.
Glycyrrhizaarten; von J. Holfert u. A. Tschirch 473.
Glykokoll, Darstellung; von J. Mauthner u. W. Snida 1128.
Glykol als Gärungsprodukt; von Henninger u. Sanson 324.
Glykose, Einflufs von Bleiacetat; von Macquaire 1039.
Goldhalogenverbindungen; von G. Krüfs u. F. W. Schmidt 945.
Graminin; von A. G. Ekstrand u. C. T. Johanson 269.
Granules, gifthaltende, Darstellung; von Benoit u. Champigny 610.
Grindelia robusta, Bestandteile; von J. L. Fischer 805.
Guajakharz als Reagens auf Eiter; von Vitali 84.
Guajakol gegen Phthisis; von Sahli 217.
— Verwendung; von H. Sahli 1031.
Guarana, Ermittelung des Coffeïngehaltes; von A. Kremel 318.
— Gewinnung; von H. H. Rusby 758.
Guilandina Bonducella 949.
Gummi arabicum, neue Sorte 279.
— — Ersatzmittel; von A. Mander 659.

Gurken, saure, Kupfergehalt; von E. Reichardt 79.
Guttaperchapflanzen 1043.
Gynocardia odorata; von D. Hooper 1044.
Gyps, Löslichkeit in Ammoniaksalzen; von Cohn 128.

H.

Haemorrhagien, Mittel dagegen; von M. Martin 1035.
Härtebestimmung des Wassers; von E. v. Cochenhausen 656.
Harn, Ätherschwefelsäure darin; von G. Hoppe-Seyler 221.
— Bestimmung der Chloride; von Brignone 565.
— Bestimmung des Gesammtstickstoffes; von Cazeneuve und Hugouneng 754.
— Fehler bei Stickstoffbestimmung darin; von J. W. Stainer 278.
— Gehalt an Phosphaten; von Vanni u. Pons 37.
— giftiger; von Teissier und Roque 1138.
— Nachweis kleinster Blutmengen; von C. H. Wolff 125.
— Nachweis von Urethan; von Jacquemin 178.
— Nachweis von Zucker darin; von C. Schwarz 796.
— schwefelhaltige Verbindungen; von E. Goldmann u. E. Baumann 992.
— Untersuchung pathologischer; von Selmi 801.
Harnfarbstoffe, Beziehungen zu Huminkörpern; von L. v. Udrànszky 221.
Harnsäurereaktion; von Denigès 852.
Harnstoff, Entstehung im Organismus; von Axenfeld 1137.
Harnzucker, Nachweis durch Safranin; von Crismer 1134.
Heber, neuer; von Radiguet 129.
Hedeoma pulegioides, ätherisches Öl derselben; von F. W. Franz 710.
Hederaglykosid; von H. Bloch 962.
Hedera Helix, Bestandteile; von H. Bloch 953.
Hederasäure; von H. Bloch 955.
Hedwigia balsamifera, Anwendung; von Gaucher 1138.
Heidelbeer- und Weinfarbstoff, Unterschied; von H. W. Vogel 743.
Helianthemum canadense; von W. Crutcher 1046.
Helleboreïn als Anästhetikum; von Vittorio u. Elvidio 566.
Hieronyma alchornoides; von J. H. Hart 660.
Honig, Prüfung; von R. Bensemann 319.
Hwang-Pehrinde, chinesische; von P. W. Squire 465.
Hydrargyrum carbolicum, Bereitung; von H. Andres 1084.
— salicylicum 319.
— — Bereitung; von J. Kranzfeld u. B. Fischer 1085.
— — Eigenschaften und Wirkung; von Araujo 370.
Hydrastin; von F. Wilhelm 329.
— u. Narcotin; von E. Schmidt 363.
Hydroxylaminchlorid, Anwendung; von A. Lainer 946.
Hydroxylamin als Arzeneimittel; von C. Schwarz 1085.
Hygrin; von R. Stockmann 326.
Hyosciamin, Überführung in Atropin; von E. Schmidt 617.
— Überführung in Atropin; von W. Will 655.
— Verwandlung in Atropin; von W. Will u. C. Bredig 1030.
Hypnon, Wirkung; von Pensato 463.

I.

Illicium verum; von J. Hooker 1047.
Impfungen zum Schutz; von Charrin 178.
Indophenole als Färbemittel; von Köchlin und Witt 515.
Infus. Ipecacuanhae sicc. nicht anwendbar; von G. Vulpius 320.

Inulinferment; von J. R. Green 613.
Ipecacuanha, Kultur, von Hare 226.
— Sorten; von F. Lüdtke und A. Tschirch 441.
— striata; von F. Ransom 465.
Ipecacuanhapulver, Darstellung; von W. Stromeyer 265.
Isatropylcocaïn; von G. Liebermann 1027.
Isochinolin, Verhalten von G. Goldschmiedt 1128

J.

Jalapenknollen, Harzgehalt; von W. L. Turner und E. R. Squibb 758.
Jambulsamen, Bestandteile; von W. Elborne 707.
Jod und Brom, Nachweis bei Vergiftung; von Vitali 230.
Jodbenzol, Einwirkung von Silbernitrit; von A. Geuther 652.
Jodoform, Bestimmung; von M. Greshoff 1128.
— Einwirkung von Brom; von Bouchardat 368.
— Zusatz von Kreolin; von R. Jacksch 1086.
Jodoformium bituminatum 794.
Jodoformlösungen, Zersetzbarkeit; von Coreil 275.
Jodphenolsulfonsäuren; von Fr. Kehrmann 556.
Jodtrichlorid, Bereitung; von B. Fischer 124
Jodverbindungen, gelöste, Zersetzung; von G. Vulpius 261.
Jodwasserstoffsäure, Darstellung; von L. Meyer 270.

K.

Kajeputöl, Bestandteile; von Voiry 852.
Kakaofett, Bestandteile; von P. Graf 830.
Kali, Bestimmung desselben; von E. Bauer 216.
— causticum fusum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 51.
Kalium aceticum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 53.
— bicarbon., Fassung der Pharmakopöe-Kommission 53.
— bichromicum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 55.
— bromat., Fassung der Pharmakopöe-Kommission 388.
— carbonicum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 389.
— — Prüfung; von E. Bohlig 541.
— — crud., Fassung der Pharmakopöe-Kommission 390.
— chloricum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 391.
— jodatum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1106.
— nitricum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1108.
— permanganicum, Fassung der Pharmakopöe - Kommission 1109.
— sulfuratum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1109.
— sulfuricum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1110.
— tartaricum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1110.
Kaliumbichromat, Reduktion durch Oxalsäure; von C. H. Bothalmey 277.
Kaliumcarbonat, zur Prüfung 313.
Kaliumjodid, Verhalten zu Morphin; von H. Kunz 307.
Kalium-Natriumcarbonat; von Hugouneng und Morel 661.
Kalium- und Natriumjodid, Prüfung auf Salpetersäure; von C. Schwarz 988.
Kaliumpermanganat, oxydierende Wirkung auf organische Substanzen; von Dreifus 132.
Kaliumsilbercarbonat 564.
Kaliwerke, derzeitige Verhältnisse; von E. Pfeiffer 70.
Kalmuswurzel, Bitterstoff ders.; von H. Thoms 700.
Kartoffelbazillen; von Globig 376.
Keuchhusten, Benzol dagegen; von Lowe 1037.
Kohleglühlämpchen; von Hirn 1037.

Kohlehydrate, neue; von A. G. Ekstrand u. C. T. Johanson 269.
Kohlenoxyd, giftige Wirkung; von Gréhaut 567.
Kohlensäure, Wirkung auf organische Basen; von Ditte 86.
Kohlensäureamide; von F. Emich 747.
Kohlensäurebestimmung; von Vignon 227.
Kreosot, Ersatz; von H. Sahli 1031.
Kupfer, Gehalt von sauren Gurken und Pflaumenmufs; von E. Reichardt 79.
— Wirkung auf den tierischen Organismus; von Sextini 662.
Kupferphosphat gegen Tuberkulose; von Lutton 228.
Kusso, Bestandteile; von Liotard 611.

L.

Laboratoriumsgegenstände eines Goldmachers; von A. Schmidt 163.
Lamium album, Anwendung; von M. Florain 464.
Lathyrismus; von B. Schuchardt 996.
Lävulinsäure, Bildung; von C. Wehmer u. B. Tollens 272.
Lävulose; von Jungfleisch u. Grimbert 1038.
— Darstellung; von M. König u. L. Jesser 947.
Leberthran, Ersatz; von J. v. Mering 320.
— und Lipanin; von H. Unger 605.
— — von v. Mering 1086.
Leberthranalkaloide; von Gautier u. Mourgues 1039.
Licht, Einwirkung auf Verbindungen; von J. Schramm 1128.
Lid, Augen-, Mittel gegen Eczem; von Bock 1035.
Lipanin; von J. v. Mering 320.
— Wirkung; von O. Haufser 1033.
— und Leberthran; von H. Unger 605.
— — von v. Mering 1086.
Liq. antihydrorrhoicus, Bereitung 508.
— ferri albuminati; von Köhler u. E. Dieterich 795.
— — Darstellung; von A. Reifsmann 31.
— — Fassung der Pharmakopöe-Kommission 645.
— — oxychlorati, Vorschrift; von E. Dieterich 419.
— — peptonati; Fassung der Pharmakopöe-Kommission 649.
— Hydrargyri albuminati, Bereitung; von E. Dieterich u. A. Schneider 422.
Lithium, Bestimmung in Mineralwasser; von Carnot 1131.
Lithiumcarbonat, Löslichkeit; von F. A. Flückiger 543.
Lithiumhydroxyd, Hydrate; von Ch. Göttig 81.
Lithiumsalicylat, Verfälschung; von Guyot 564.
Luffa; von J. M. Maisch 951.
Luft, ausgeatmete, frei von Mikroben; von Straus u. Dubreuith 229.
— Bestimmung der Pilze und Bakterien; von R. J. Petri 373.
— — von P. F. Frankland 374.
— bakterienfreie, Wert derselben; von Brown-Séquard u. d'Arsonval 323.
— giftige ausgeatmete; von Brown-Séquard u. d'Arsonval 324.
— Giftigkeit; von Brown-Séquard 1089.
— Methode zur Bestimmung von Bakterien und Pilzkeimen; von R. J. Petri 1089.
Lupinen, Entbitterung; von G. Baumert 425.
Lupinus albus, Bestandteile der Samen; von Campani u. Grimaldi 1039.
Lytta vesicator., Entwickelung; von Beauregard 513.

M.

Macaranga; von D. Hooper 1045.
Magen, Bestimmung der freien Salzsäure im Inhalte; von A. Günzberg 223.

Mageninhalt, Nachweis freier Säuren; von A. Brunner 34.
Magensaft, Untersuchung; von Bourquelot 512.
Magenschmerzen, Mittel dagegen; von Huchard 1034.
Magnesiumchlorid, wasserfreies; von W. Hempel 458.
Magnesiumgruppe, Verwandtschaft; von Fink 563.
Magnes. salicylicum 321.
Maisöl; von J. U. Lloyd 951.
Mandarakan; von J. v. Itallie 710.
Mangan, neue Bestimmungsweise; von L. Schneider 658.
Manganverbindungen; von B. Franke 175.
Manna, Prüfung; von C. Daudt 125.
Mannitanhydrid, Verbindung mit Bittermandelöl 1043.
Margosaöl; von C. H. J. Warden 1138.
Marsh's Apparat, Verbesserung; von E. Lehmann 512.
Mastix, Zusammensetzung u. Veränderung; von E. Reichardt 154.
Materia medica der Araber; von Bertheraud 1138.
Mehl, Bestimmung der Holzfaser; von Balland 751.
— Nachweis von Alaun; von Claes 272.
Mel depurat., Bereitung; von Goldmann 1087.
Melianthus major, Krebsmittel; von M. Owan 1045.
Mentholstifte, Bereitung; von G. Vulpius 419.
Metadiäthylbenzol; von A. Voswinkel 1129.
Meta- u. Paraphenyldiamin; von Dubois u. Vignon 1133.
Methan und Äthan, Darstellung von Sulfhydraten und Sulfiden; von P. Klason 270.
Methylbenzol, Penta-, Einwirkung der Salpetersäure; von M. Gottschalk 269.
Methylenchlorid, Prüfung; von B. Fischer 420.
Michelia Nilagirica; von D. Hooper 279.
Mikroben, vielgestaltige; von Guignard u. Charrin 229.
Milch, Eisengehalt; von N. A. Mendes 370.
— giftige; von V. C. Vaughan 1089.
— und Butter, Bestimmung der Trockensubstanz und des Fettes; von F. Gantter 371.
— Konservierung durch Kälte; von Guérin 1135.
Milchabscheidung beförderndes Mittel 1035.
— hinderndes Mittel 1035.
Milchgelée; von Liebreich 128.
Mixt. sulfur. acida; von O. Linde 509.
Molekulare Umlagerungen; von J. Schramm 1127.
Moritz, St., neue Mineralquelle daselbst; von F. P. Treadwell 314.
Morphin, Verhalten zu Jodkalium; von H. Kunz 307.
Morphium, Einwirkung von Säuren; von Chastaing u. Barillot 515.
— Gehalt an Krystallwasser; von D. B. Dott 325.
Morphiumreaktion; von J. Lister Armitage u. O. Hesse 423.
Muscari comosum, Bestandteile; von Curci 750.
Myrtus Cheken, Bestandteile der Blätter; von F. Weiſs 665.
Myxomyceten, Wahl der Nahrung; von Lister 850.

N.

Nagelverwachsung, Beseitigung; von Patin 1036.
Naphtalin, β-Clor, α-Brom; von Guareschi 1043.
Naphtalol, Anwendung; von R. Kobert 1033.
α-Naphtol, antiseptische Wirkung; von Maximowitch 567, 748.
β-Naphtol als Antisepticum; von Bouchard 129.
Naphtolnatrium, Einwirkung von Schwefel; von M. Lange 366.

Narceïn, Formel; von A. Claass und A. Meixner 555.
Narcotin, Umsetzungen; von W. Roser 947.
— und Hydrastin; von E. Schmidt 363.
Naregamia alata; von Dymock 36.
Natriumbicarbonat, Prüfung mit Phenolphtaleïn 35.
— Prüfung auf Monocarbonat; von A. Ziegler 216.
— und Borsäurelösungen, Einwirkung mehratomiger Alkohole; von C. Jehn 495.
Natriumchlorat, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 55.
Natriumformiat, Einwirkung von Chlorkohlenoxyd; von R. Otto 555.
Natriumjodat, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 56.
Natrium-Kaliumcarbonat; von Hugouneng nnd Morel 661.
— und Kaliumjodid, Prüfung auf Salpetersäure; von C. Schwarz 988.
— disulfopersulfat; von Villiers 798.
— nitricum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 58.
— phosphoric., Fassung der Pharmakopöe-Kommission 392.
— salicylicum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 393.
— sulfur., Fassung der Pharmakopöe-Kommission 394.
— — sicc., Fassung der Pharmakopöe-Kommission 395.
Nenndorf, Inhalationsgase daselbst; von Y. Schwartz 761.
Nickel, Wirkung; von Riche 130.
— schädliche Wirkung; von Riche 754.
Nickelgefäfse, Schädlichkeit; von Martin 567.
Nickelsalze, physiologische Wirkung; von Laborde und Riche 272.
Nikotin, Bestimmung im Tabakextrakt; von J. Biel 322.
Nitrite, Bestimmung; von Vivier 565.
Nitrosylchlorid; von A. Geuther 652.

O.

Obfine und Allylalkohole, Oxydation; von G. Wagner 554.
Öle, ätherische, terpenfreie; von O. Schweifsinger 702.
— ätherische, Oxydation; von Papasogli 1132.
— ätherische, Prüfung auf Weingeistgehalt; von H. Hager 1088.
— fette, pflanzliche, Prüfung auf Verfälschungen; von W. Peters 905.
— trocknende; von A. Bauer u. K. Hazura 945.
Ölsäuren, trocknende; von A. Grüfsner und K. Hazura 658.
Oleum Amygdalarum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1111.
— Anisi, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1114.
— Aurantii florum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1114.
— Cacao, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1115.
— cajeputi, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1115.
— calami, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1116.
— camphoratum, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1116.
— cinereum, Darstellung; von Lang 796.
— Hyoscyami, Bereitung; von E. Dieterich 420.
— ligni Santali; von P. Macewan 464.
Olivenöl, Nachweis von Baumwollsamenöl; von Millau 851.
— Nachweis von Sesamöl; von Millau 851.
— Nachweis von Verfälschungen; von Brullé 851.
Ophioxylon serpentinum, Bestandteile; von Bettink 269.
Opiumtinkturen verschiedener Bereitung, Morphingehalt; von E. Dieterich und G. Marpmann 699.
Ouabaïn, Pfeilgift; von Arnaud 754.
Oxalsäure, Oxydation durch Kaliumdichromat von E. A. Werner 613.

Oxyhämoglobin, Schwankungen in der Reduktion; von Hénocque 468.
Oxywrightin von H. Warnecke; 281.
Ozon und Phosphorescenz, von Dewar 755.
Ozonbildung; von Bichat und Guntz 1131.

P.

Panikol, Spaltungsprodukte und weitere Untersuchung; von G. Kafsner 536, 1001.
Papaveraceen-Alkaloide; von E. Schmidt 622.
Papaverin, Verhalten; von O. Ostersetzer und G. Goldschmiedt 1128.
Para- und Metaphenylendiamin; von Dubois u. Vignon 1133.
Paraffin, Normal-, Darstellung; von F. Krafft 848.
— Löslichkeit und Bestimmung; von Palewski u. Filemonowicz 1130.
Parfüme, neue 226.
Patchouli, Verfälschung der Blätter; von J. R. Jackson 227.
Pentaäthylbenzol; von O. Jacobsen 1129.
Pentapterygium serpens; von D. Hooper 1045.
Pepsin, Bildung im Magen; von Jaworski 222.
Pepton, künstliches; von Clermont 230.
Peptonurie; von Sacchi 132.
Perlen, Zusammensetzung; von G. u. H. S. Harley 708.
Petalostigma quadriloculare 949.
Pfeilgift Ouabaïn; von Arnaud 754.
Pflanzen, von Ameisen bewohnt; von F. O. Bower 279.
— Aufnahme von Salzen; von Berthelot u. André 706.
— Phosphorgehalt; von Berthelot u. André 748.
— Vorkommen von Aluminium darin; von Church 369.
Pflaster, Ausgiefsen; von Gerhard 220.
Pflaumenmus, Kupfergehalt; von E. Reichardt 79.
Pharmacie, Geschichte der, Englische Beiträge; von F. A. Flückiger 521.
— Geschichte der italienischen; von F. A. Flückiger 1017.
— bei den Juden; von Berendes 719, 775.
Pharmakopöe, Umfang ders.; von G. Vulpius 809.
Phenacetin des Handels; von Dujardin-Beaumetz 751.
Phenol, Einwirkung von Titanchlorid; von A. Schumann 554.
Phenole, Monojod-; von E. Nölting u. Th. Stricker 81.
Philothion; von de Rey-Pailhade 850.
Phloroglucin-Reaktion; von Cazeneuve u. Hugouneng 563.
Phosphate, Bedeutung für den tierischen Organismus 180.
Phosphor, neue Bereitungsweise; von A. Nicolle 950.
Phosphorescenz und Ozon; von Dewar 755.
Photoxylin, Darstellung; von G. M. Beringer 709.
Phtalsäure, Wirkung auf Amidosäure; von L. Reese 82.
Pikrotoxin, Darstellung; von B. v. d. Marck 269, 559.
Pilea pumila; von F. R. Weiser 1046.
Pilocarpin und Derivate, Wirkung; von Coppola 1040.
Piper Novae Hollandiae; von Bancroft 950.
Piperidin und Pyridin, Wirkung von Homologen; von A. Jaeckle u. Gaule 745.
Piperidinfarbstoffe; von Lackowicz 946.
Poederia foetida; von D. Hooper 1045.
Pommade épipastique; von Labiche 130.
Pterospermum acerifolium; von D. Hooper 1044.
Ptomaïne, von O. de Coninck 753.
— bekannte; von Guareschi 83.

Putrescin u. Tetramethylendiamin, Vorkommen; von L. v. Udránszky u. E. Baumann 1129.
Pyridin, Einwirkung auf Metallsalze; von W. Lang 654.
— und Piperidin, Wirkung von Homologen 745.
Pyrophosphorsaure Salze; von G. v. Knorre u. E. Oppelt 457.

Q.

Quecksilber, Sulfochloride; von Th. Poleck u. C. Goercki 1028.
Quecksilberalbuminatlösungen, Bereitung; von E. Dieterich u. A. Schneider 422.
Quecksilberbromür und -jodür, krystallisiert; von A. Stromann 80.
Quecksilberchlorid, Bestimmung in Verbandstoffen; von H. Beckurts 34, 218.
— Bestimmung in Verbandstoffen; von C. Denner 509.
— Darstellung konzentrierter Lösungen 422.
— Haltbarkeit antiseptischer Lösungen; von V. Meyer 81.
— mafsanalytische Bestimmung; von G. Kafsner 595.
Quecksilberhalogensalze; von Sievers 456.
Quecksilberjodür und -bromür, krystallisiert; von A. Stromann 80.
Quecksilberoxycyanid, antiseptische Wirkung; von Chitret 1042.
Quecksilberoxyd, Prüfung auf Chlor; von A. Fels 29.
Quecksilberoxydul, Gehalt an Metall und Oxyd; von W. Bruns u. O. v. d. Pfordten 744.
Quecksilbersalbe, neue Bereitungsweise; von Jacquemaire 662.
— nach Jacquemaire; von E. Bosetti 704.
Quecksilbersalze, Einwirkung von Chloralhydrat und Jodoform; von Cotton 130.
Quercitrin und Rutin; von E. Schunck 326.

R.

Rachenkatarrh, Mittel dagegen; von Endler 1035.
Radix Ginseng; von J. H. Wilson 804.
— Ononidis, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 59.
— Pimpinellae, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 59.
— Ratanhiae, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 60.
— Rhei, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 60.
— Sarsaparillae, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 396.
— Senegae, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 396.
— Taraxaci c. herba, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 396.
— Valerianae, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 396.
Randia Dumetorum; von D. Hooper 1045.
Raum, toter, nach Liebreich; von Gartenmeister 653.
Reagenzpapiere; Bereitung; von E. Dieterich 32.
Resina Dammar, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1116.
— Jalapae, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1116.
Resorcin, gegen Seekrankheit und Tuberkulose 277.
— Einwirkung von Schwefel; von M. Lange 366.
Rhamnus Frangulae und Purshiana, chemische Bestandteile; von P. Schwabe 569.
Rhizoma Calami, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1118.
— Filicis, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1118.
— Galangae, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1118.
— Graminis, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1119.
Rhus glabra, Gerbstoffgehalt der Blätter 1044.
Ricinusöl, Prüfung auf fremde Öle; von C. Klie 796.
Ricinussamen, giftiger Stoff Ricin; von Stillmark 803.

Roncegno, arsenhaltendes Mineralwasser desselben; von M. Gläser u. W. Kalmann 655.
Rotoïn; von H. Henschke 211.
Rutin und Quercitrin; von E. Schunck 326.

S.

Saccharinelixir 87.
Saccharin des Handels; von Gravill u. Naylor 87.
— Eigenschaften; von Gravill 87.
— — von E. J. Millard 226.
— Notizen; von B. Fischer 421.
— Nachweis im Wein; von M. E. Buchanan 659.
— Wirkung; von Dujardin-Beaumetz 800.
— antisept. Wirkung; von Paul 801.
Saccharingegner; von Bruylants 1040.
Safransurrogate, erlaubte (?); von Th. Weyl 81.
Safransurrogat, giftiges; von Th. Weyl 368.
Safranpulver, Nachweis von Verfälschungen; von Bietsch und Coreil 514.
Safranin als Reagens auf Harnzucker; von Crismer 1134.
Safranine, Bildung; von Barbier und Vignon 565.
Salep, Ersatz dafür; von Dymock 325.
Salmiak und kohlensaures Ammoniak in festen Stücken; von W. Hempel 458.
Salol und Betol, Bereitung und Anwendung; von Robert 703.
Salol, Vorschriften zur Verwendung; von Hicot 228.
Salpetersäure, Einwirkung von Mikroorganismen; von P. F. Frankland 463.
Salpetersäure, Nachweis im Natrium- und Kaliumjodid; von C. Schwarz 988.
Salpetrigsäureanhydrid; von A. Geuther 652.
Salpetrigsalpetersäureanhydrid; von A. Geuther 652.
Salicylaldehyd, Einwirkung von Methyl- und Äthylamin; von M. Dennstedt und J. Zimmermann 654.
Salicylsäure, natürliche und künstliche; von W. N. Hartley 709.
Salzsäure, Reagens darauf; von S. J. Hinsdale 803.
Santelholzöl; von P. Macewan 464.
Sauerstoff, Bestimmung im Wasser; von Blarez 797.
— aktiver, Vorkommen im lebenden Gewebe; von C. Wurster 654.
Saxifraga ligulata, Bestandteile; von D. Hooper 952.
Säureanhydride, gemischte, von W. Autenrieth 175.
Säure, freie, des Mageninhaltes, Bestimmung; von A. Brunner 34.
Säuren, organische, Verhalten gegen Chromsäure und Kaliumpermanganat; von Th. Salzer 744.
Schellack, Wachs desselben; von Gascard 706.
— flüssiger und plastischer; von R. Benedict und E. Ehrlich 657.
Schlagwetter, Ursache; von Br. Franke 557.
Schnupfenmittel; von M. A. Fritsche 1032.
Schwefelwasserstoffwasser, Aufbewahrung; von A. Schneider 322.
Schwefelwasserstoffhydrat, von Forcrand und Villard 797.
Schwefelwasserstoff, arsenfreier, Darstellung; von Cl. Winkler 127.
— zur Bestimmung im Wasser; von Simair 752.
Schwefelsäure, Prozeſs der Bildung in den Bleikammern; von G. Lunge 365.
Schwefel-Carbolsäure; von E. Laplace 321.
Schwefelquellen, Thätigkeit von Mikroorganismen; von Olivier 802.
Schwefel, Einwirkung auf Salze der aromatischen Verbindungen; von M. Lange 366.
— neue Säure desselben; von Villiers 660.
— Molekulargröſse; von H. Biltz 745.

Schwefel, Vermittelung der Verbindung mit Wasserstoff; von de Rey Pailhade 850.
Schweinefett, Nachweis der Verfälschung mit Baumwollsamenöl; von M. Conzoy 1091.
— Nachweis von Baumwollsamenöl; von Bishop und Inge 1136.
Scopolia Hlardnackiana, Alkaloide derselben; von E. Schmidt 214.
— japonica, Alkaloide der Wurzel; von H. Henschke u. E. Schmidt 185.
— — stickstofffreie Bestandteile; von H. Henschke 203.
Scopoletin; v. H. Henschke 203.
Secale cornutum, Gebrauch bei Polyurie; von Bucquoy 755.
Seekrankheit, Mittel dagegen; von Skinner 1036.
Seide, künstliche; von Chardonnet 611.
— von Th. Weyl 555.
Semen Strophanthi, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 650.
Sesquichloride, Doppelsalze; von G. Neumann 559.
Sida rhombifolia 950.
Silberoxydul; von O. v. d. Pfordten 270.
Silber-Kaliumcarbonat 565.
Simulo; von W. H. White 709.
Smilax glycyphylla 950.
Socotra, Insel, Vegetation daselbst; von F. A. Flückiger 1024.
Sodawasser, bleihaltendes; von Gawalowski 1090.
Sonchus oleraceus, Bestandteile und Wirkung; von S. F. Landry 950.
Solanum grandiflor., Alkaloid desselben; von Freire 227.
Solvin, therapeutischer Wert; von R. Kobert 459.
Sozojodol 510.
— von Fr. Kehrmann 556.
— innerliche Wirkung; von Bufalini 748.
Sparteïn. sulfur., Wirkung; von J. Prior 1032.
Spiritus, Nachweis von Aldehyden; von Gayon 517.
— Nachweis von Verunreinigungen; von Godefroy 751.
Spiritus Aetheris nitrosi, Haltbarkeit; v. J. C. Hunter 756.
Stärke, Verzuckerung durch Säuren; von Bondonneau und Foret 514.
Sternanispflanze; von J. Hooker 1047.
Stickstoffhaltende organische Verbindungen, Bildung im Boden; von Berthelot 704.
Stickstoff, Bindung durch Erde und Pflanzen; von Berthelot 1037.
— Bindung durch Boden und Pflanzen; von Drouin und Gautier 798.
— Bindung in der Ackererde; von Berthelot 663.
— zur Bereitung von Ammoniak; von M. E. Buchanan 659.
Stickoxydul, Betäubung damit; von Martin 566.
— gegen Strychnin; von Gaglio 566.
Strophanthin; von Catillon 562.
Strophanthus; von G. Vulpius 702.
— von Blondel 750.
— minor; von Blondel 706.
Strophanthussamen; Gehaltsbestimmung; von Catillon 563.
— Bestandteile; von Catillon 131.
— Verfälschung; von Blondel 562.
— des Handels; von Blondel 561.
— von C. Hartwich 500.
Stockfischsalz, Verwendung, von Langlebert 179.
Strychnin, Zersetzungsprodukte; von Löbisch und Malfatti 1127.
— Gegenmittel; von Gaglio 566.
— Wirkung von Gaglio; 566.
— Wirkung; von Chouppe und Pinet 466.
— Nachweis bei Vergiftungen; von R. A. Cripps 370.
Sublimatgehalt der Verbandstoffe, Abnahme; von M. Haupt 989.
Sublimatlösungen, Haltbarkeit; von V. Meyer 81.
— Bereitung konzentrierter 422.
Sublimatverbandstoffe, Untersuchung auf Gehalt, von A. Partheil 126.

Succus liquiritiae, Verfälschung; von B. Dyer 805.
Sulfonal; von Kafs 511.
— Nachweis; von G. Vulpius 512.
— Prüfung und Eigenschaften; von E. Ritsert 608.
— von C. Schwarz 704.
Suppositorien, neue Form; von S. G. Dixon 612.
Sutherlandia frutescens, Mittel gegen Krebs; von M. Owan 1045.
Süfsholz, von J. Holfert und A. Tschirch 472.
Syrupe, Frucht-, Bereitung; von Manche 799.
Syrupus Cerasi, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 60.
— Cinnamomi, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 61.
— Ferri jodati, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 61.
— ferri oxydati solub., Darstellung; von G. Barthel u. E. Dieterich 32.
— — oxydati, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 63.
— Ipecacuanhae; von Buttin 1043.
— — Fassung der Pharmakopöe-Kommission 397.
— Liquiritiae, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 397.
— Mannae, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 398.
— Menthae, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 399.
— Papaveris, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1119.
— Rhamni catharticae, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1120.
— Rhei, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1120.
— Rubi Idaei, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1121.

T.

Tabakextrakt, Bestimmung des Nikotins; von J. Biel 322.
Tanninwolle; von W. B. Richardson 462.
Teersyrup; von W. Murrell 424.
Teigwaren, Gelbfärben; von Coreil 1136.
Terminalia Cahappa; von L. v. Itallie 710.
Terebenthensäure, Darstellung; von Tanret 752.
Terpene, optisches Verhalten; von O. Wallach 746.
Terpinol; von Buchardat und Voiry 753.
Terpinol und Terpin, Wirkung und Anwendung; von Debierre 1033.
Terpin und Terpinol, Wirkung und Anwendung; von Debierre 1033.
Terminalia Chebula; von D. Hooper 1045.
Tetrathionsaure Salze; von Th. Curtius und E. Henkel 558.
Tetramethylendiamin und Putrescin, Vorkommen; von L. v. Udránszky und E. Baumann 1129.
Tetroxybenzol und Dioxybenzol; von R. Nietzki und F. Schmidt 1028.
Thermometerskala, neue 225.
Thee, neues Alkaloid darin; von A. Kossel 847.
Theophyllin; von A. Kossel 847.
Thephrosia purpurea 950.
Thiophosgen; von H. Bergreen 367.
Thonerdesulfat, basisches; von C. Böltinger 459.
Tinkturen, Verschiedenheit derselben; von G. Vulpius 32.
— Ablagerungen; von Bolland 275.
Tinctura Jodi, Bereitung; von C. Daudt 126.
— Opii, Morphingehalt verschieden bereiteter; von E. Dieterich und G. Barthel 699.
— — benzoïca, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 63.
— Pimpinellae, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 64.
— Ratanhiae, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 64.
— Rhei aquosa, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 399.
— — vinosa, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 400.

Tinctura Scillae, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 400.
— Strychni, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 401.
— Strophanthi, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 651.
— Valerianae, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 401.
— — aeth., Fassung der Pharmakopöe-Kommission 401.
— Veratri, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 402.
— Zingiberis, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 402.
Tinospora cordifolia; von D. Hooper 1044.
Titration, Vereinfachung derj. der Pharmakopöe; von F. Gerhard 497.
Tollwut, Ol. Tanaceti dagegen; von Peyraud 466.
Tragacantha, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1122.
Trefusia 216.
Trochisci, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1122.
— Santonini, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1123.
Tubera Aconiti, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1123.
— Jalapae, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1123.
— Salep, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 1124.
Tuberkulose, Kupferphosphat dagegen; von Lutton 228.
Tuberkelbazillus, Übertragbarkeit, von Cadéac und Malet 467.
— Wirkung von Agentien; von Villemin 1041.

U.

Ultramarin, auf nassem Wege bereitet; von F. Knapp 849.
Unguentum Hydrargyri, neue Bereitungsweise; von Jacquemaire 662.
— — Bereitung nach Jacquemaire; von E. Bosetti 704.
— Kalii jodati, Gelbwerden; von Coscera 1043.
Unterschwefelsäure, Salze derselben; von H. Klüfs 745.
Urinlassen, Mittel dagegen; von Grisolle 1035.

V.

Vanillin, Stärke desselben; von W. Holmes 224.
— Verfälschung 1088.
— in den Lupinen; von Campani u. Grimaldi 563.
Vaselin, Natur-; von G. Vulpius 1088.
Verbandstoffe, Bestimmung des Sublimatgehaltes; von H. Beckurts 34, 218.
— Bestimmung des Sublimatgehaltes; von C. Denner 509.
— Abnahme des Sublimatgehaltes; von M. Haupt 989.
Verbrennung organischer Substanzen, langsame, Wärmeentwickelung; von Schlösing 752.
— Verhalten des Stickstoffs dabei; von C. Lüdeking 848.
— Hafermehl dagegen 277.
Vergiftung mit Eis und Milch; von V. C. Vaughan 1089.
— bei äufserlichem Gebrauche von Chromsäure 1089.
Vinum Condurango, Fassung der Pharmakopöe-Kommission 651.

W.

Wachs, Nachweis des Ceresins; von H. Hager 609.
Wachs, Erd-, von Galizien; von Dollfus u. Meunier 130.
Wasser, Brunnen-, Nachweis der Salpetersäure; von O. Binder 125.
— Bestimmung des Sauerstoffs darin; von Latieu 128.
— Bestimmung des Sauerstoffs darin; von Blarez 797.
— Mineral-, von St. Moritz; von E. P. Treadwell 314.
— — arsenhaltendes; von M. Gläser u. W. Kalmann 655.

Wasser, Mineral-, Stickstoffgehalt; von Wachsmuth 661.
— kolorimetrische Bestimmung von Blei darin; von L. Liebermann 470.
— Härtebestimmung; von E. von Cochenhausen 656.
— Berliner Leitungs-; von Plugge u. Proskauer 468.
— Reaktion auf Salpetersäure; von O. Binder 470.
— Trink-, Untersuchung und Begutachtung; von E. Reichardt 1049.
Wasseruntersuchung, mikroskopische; von G. Marpmann 682.
Wassergehalt der Präparate und Arzeneimittel, Einflufs; von Plevani 466.
Wasserstoffsupersulfid; von H. Rebs 746.
Wasserstoffsuperoxyd, Darstellung von reinem; von Mann 792.
Wein, Prüfung auf Vinoline; von Kollacci 180.
— Nachweis des Kupfers; von Gigli 273.
— Wirkung von kupferhaltendem; von Sestini 662.
— Gehalt an Kupfer; von Chuard 324.
— Gehalt an Salpetersäure; von E. Pollack 372.
— Untersuchung der Farbstoffe; von T. Nakahama 372.
— aus Elsafs-Lothringen, Untersuchungen; von C. Amthor 373.
— Apfel-, Gefrierenlassen und Erwärmen; von Lechartier 516, 517.
— Gersten-; von Jacquemin 610.
— Nachweis des Saccharins; von M. E. Buchanan 659.
— Gypsen desselben; von Marty 749.
— Vergiftung mit arsenhaltigem; von Sambuc 799.
— Nachweis der Anilinfarbstoffe; von de la Puerta 273.
Weine, Bestandteile ostpyrenäischer; von Bishop u. Ferrer 610.
Weine, Untersuchung gegypster; von Carles 223.
— unschädlicher Gypsgehalt 1038.
Weinreben, Behandlung mit Kupfersulfat; von Papasogli 181.
Weinuntersuchungen; von E. Reichardt 292.
Wein- und Heidelbeerfarbstoff, Unterschied; von H. W. Vogel 743.
— und Citronensäure, Verhalten gegen Chromsäure; von Th. Salzer 744.
Wittstein, C. G., Lebenslauf; von A. Frickhinger 1.
Wismutalkyle; von A. Marquardt 847.
Wolframsäure, Zinnoxyd, Trennung; von E. Donath u. F. Müllner 369.
Wollfett, zur Geschichte desselben; von G. Vulpius 489.
Wollschweifs, Aepfelsäure darin; von Buisine 749.
Wrightin und Oxywrightin; von H. Warnecke 248.
— Darstellung und Eigenschaften; von H. Warnecke 252, 281.
Wurmmittel, neues; von Martinet 226.
Wutgift, Beständigkeit; von Galtier 566.

Z.

Zahnausziehen, Mittel zur Betäubung; von Martin 1035.
Zinn und Antimon, Trennung; von Loviton 564.
— Atomgewicht; von J. Bongartz u. A. Classen 1129.
Zinnoxyd, Trennung von Wolframsäure; von E. Donath u. F. Müllner 369.
Zinnchlorür, Einwirkung von HCl; von Engel 797.
Zink, Bestimmung in Gemischen; von Ribau 1131.
Zinksulfat, freier Säuregehalt; von Gille 661.
Zinkoxyd, zur Prüfung 313.

Zinkoxydnatron; von A. M. Corney u. C. L. Jackson 655.
Zucker, Verbindungen mit Aldehyd u. Ketonen; v. H. Schiff 132.
— Rüben-, Brenzkatechin darin; von O. v. Lippmann 269.
Zuckerarten, Verbindung mit Aldehyden und Acetonen; von R. Kobert 459.
Zuckergärung, Auftreten von Glykol; von Henninger und Sanson 324.

II. Bücherschau.

Alsberg, M., Anthropologie; von C. Bertram 854.
Arnold, C., qualitative Analyse; von C. Jehn 136.
Aurel, H., Grundzüge der anorganischen und organischen Chemie, von C. Jehn 519.
Baumgarten, P., Jahresbericht über die pathogenen Mikroorganismen; von G. Marpmann 853.
Beckurts, H., Jahresbericht der Pharmakognosie; von E. Schmidt 136.
Beckurts u. Hirsch, Handbuch der praktischen Pharmacie; von G. Vulpius 518, 711.
Beetz, W. v., Leitfaden der Physik; von C. Jehn 711.
Behrens, W. J., Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie u. mikroskopische Technik; von Marpmann 568, 807, 1048.
Brunbauer, P. u. Zaengler, M., Grundrifs der Zoologie; von C. Bertram 856.
Classen, A., Tabellen zur qualitativen Analyse; von C. Jehn 615.
Djuntaro Takahashi, Konstitution des Scopoletins; von C. Jehn 1094.
Drechsel, E., Leitfaden zur qualitativen Analyse; von C. Jehn 615.
Eder, J. M., Jahrbuch für Photographie; von C. Bertram 88, 1096.
Eisenberg, J., bakteriologische Diagnostik; von Marpmann 327.
Engel, Th., Rofsmäfsler's Geschichte der Erde; von C. Bertram 472.
Engler, A. und Prantl, K., Die natürlichen Pflanzenfamilien; von C. Bertram 39, 183, 328, 807, 1094.
Fischer, B., neuere Arzeneimittel; von G. Hofmann 37.
Foerster, W., Encyklopädie der Naturwissenschaften; von A. Geheeb 231, 808, 1140.
Froehner, E., Lehrbuch der tierärztlichen Arzeneimittellehre; von G. Hofmann 614.
Gaea, von C. Bertram 40, 183, 664, 759, 999, 1095.
Goesch, C. und Karsten, J., Gesetzgebung über Gesundheitswesen; von G. Hofmann 37.
Greshoff, M., chemische Studien über den Hopfen, von C. Bertram 280.
Handverkaufstaxe für Apotheker; von C. Bertram 1143.
Harnack, E., Thatsachen der Chemie für die Mediziner; von C. Jehn 38.
Hartmann, G., Apotheker-Buchführung 182.
Hecht, O., Erlenmeyer's organische Chemie; von C. Jehn 135.
Heinzerling, Chr., Abrifs der chemischen Technologie; von C. Jehn 184, 376.
Hirsch, B., Universalpharmakopöe; von G. Vulpius 852, 1094.
Hirsch u. Beckurts, Handbuch der praktischen Pharmacie; von G. Vulpius 518, 711.
Hirschfeld, P., Leipzigs Grofsindustrie u. Grofshandel 184.
Holdermann, E., Hager's Untersuchungen; von G. Vulpius 519.

Hoverstadt, H., Lorscheid's anorganische Chemie; von C. Jehn 38.
Hyrano, Kasugura, Samen von Pharbitis triloba 712.
Jacobsen, E., chemisch-technisches Repertorium; von G. Hofmann 136, 520.
Karsten, J. und Goesch, C., Gesetzgebung über Gesundheitswesen; von G. Hofmann 37.
Kobert, R., Arbeiten des pharmakolog. Institutes in Dorpat; von G. Hofmann 614.
Koehler's Medizinalpflanzen; von C. Bertram 280, 471, 669, 854.
Kraut, K. und Launhardt, W., der Stafsfurt-Magdeburger Laugenkanal; von C. Jehn 1092.
Loebisch, W. F., Die neueren Arzeneimittel; von G. Hofmann 231.
Lubarsch, O., Elemente der Experimentalchemie; von C. Jehn 712, 999.
Magdeburger Verein für Gesundheitspflege, Mitteilungen; von C. Bertram 1143.
Marckwald, W., Siedepunkt und Zusammensetzung chemischer Verbindungen; von C. Jehn 133.
Medicus, L., Anleitung zur Mafsanalyse; von C. Jehn 615.
Noeldcke, C., Flora des Fürstentums Lüneburg, v. Lauenburg und Hamburg; von C. Bertram 1000.
Pfeifer, E., Handbuch der Kali-Industrie; von C. Jehn 134.
Philadelphia College of Pharmacy, annual Report; von J. Schmidt 1144.
Philadelphia College of Pharmacy, annual annoncement; von J. Schmidt 1144.
Potonié, H., naturwissenschaftliche Wochenschrift; von C. Bertram 664.
Prantl, K. und Engler, A., Die natürlichen Pflanzenfamilien; von C. Bertram 39, 183, 328, 807. 1094.
Remsen, J., Grundzüge d. theoret. Chemie; von C. Jehn 1139.
Rohrbach, A., Naturwissenschaftlich-technische Umschau; von C. Jehn 135.
Santos e Silva, J., Faktorentabellen für chemische Analysen; von C. Jehn 520.
Scholk, Ch., Photographische Rundschau; von C. Bertram 615.
Schulz, H., Grundrifs der praktischen Arzeneimittellehre; von G. Hofmann 520.
Stationi Sperimentali Agrar. Italiani; von G. Vulpius 424.
Stein, S. Th., das Licht im Dienste wissenschaftlicher Forschung; von C. Bertram 616.
Sterne, C., Die alte u. neue Weltanschauung; von C. Bertram 760.
The national formulary of unofficinal preparations; von G. Vulpius 806.
Vomácka, A., Haus-Spezialitäten; von C. Bertram 471.
Wiethe, Th., Wiener Rezept-Taschenbuch, von C. Bertram 470.
Zaengler, M. u. Brunbauer, P., Grundrifs der Zoologie; von C. Bertram 856.
Zschelzschingk, E., Photographie für Liebhaber; von C. Bertram 616.

III. Schriftsteller-Verzeichnis.

A.

Albertoni, Verhalten von Aldehyd und Alkohol im Organismus 84.
Amthor, C., Weinuntersuchungen 373.
André u. Berthelot, Aufnahme von Salzen durch die Pflanzen 706.
Andreer, Resorcin gegen Seekrankheit 277.
Andres, H., Darstellung der Bromwasserstoffsäure 31.

Andres, Bereitung von Hydrarg. carbolic. 1084.
Araujo, Eigenschaften u. Wirkung von Hydrarg. salicylicum 370.
Arnaud, Das Pfeilgift Ouabaïn 754.
d'Arsonval und Brown-Sequard, Wert von bakterienfreier Luft 323.
— — Giftigkeit ausgeatmeter Luft 324.
Autenrieth, W., Gemischte Säureanhydride 175.
Axenfeld, Entstehung des Harnstoffes im Organismus 1137.

B.

Balland, Absätze der Tinkturen 275
— Bestimmung der Holzfaser im Mehl 751.
— Reifen der Getreidekörner 1037.
Bancroft, Piper novae Hollandiae 950.
Barbier, Bildung der Safranine 565.
Barillot und Chastaing, Einwirkung von Säuren auf Morphium 515.
Barnouvin, Pilze in Aqua flor. Aurantii 129.
Barth, L. v., Bereitung von Ferrum reductum 793.
Barthel, G. und Dieterich, E., Darstellung von Ferr. oxydat. sacchar. solubile 31.
— — Syrup. ferri oxydat. solub. 32.
— — Morphingehalt der verschiedenen Opiumtinkturen 699.
Baudin, Prüfung der Canthariden 1134.
Bauer A. u. Hazura, K., trocknende Öle 945.
Bauer, E., Bestimmung des Kali 216.
Bauer, R. W., Zucker aus Flohsamenschleim 1130.
Baumert, G., Entbitterung der Lupinen 425.
Baumann, E. u. Goldmann, E., Schwefelhaltige Verbindungen im Harn 992.
— u. Udránszky, L. v., Putrescin und Tetramethylendiamin 1129.
Beauregard, Entwickelung der spanischen Fliege 513.
Beckurts, H., Bestimmung des Sublimatgehaltes der Verbandstoffe 34.
— Wertbestimmung der Sublimat-Verbandstoffe 218.
Bellone, F. de la, Erkennung von Blutflecken 467.
Benedict, R. und Ehrlich, E., Flüssiger und plastischer Schellack 657.
— und Cantor, M., Bestimmung des Glycerins im Rohprodukt 946.
Benoit und Champigny, Bereitung von Granules mit Giften 610.
Bensemann, R., Prüfung des Honigs 319.
Berendes, Pharmacie bei den Juden 719, 761.
Bergmann, J., Prüfung von Ferr. pulverat. auf Arsen 318.
Bergreen, H., Thiophosgen 367.
Beringer, G. M., Darstellung von Photoxylin 709.
Berthelot, Aufnahme des Stickstoffes durch die Ackererde 663.
— Bildung stickstoffhaltender Verbindungen im Boden 704.
— Bindung des Stickstoffs in Boden und Pflanzen 1037.
Berthelot u. André, Aufnahme von Salzen durch die Pflanzen 706.
— — Phosphorgehalt der Pflanzen 748.
Bertheraud, Materia medica der Araber 1138.
Bertram, C., Die Pflanzenfamilien; von A. Engler und K. Prantl 39, 183, 328, 807, 1094.
— Gaea 40, 183, 664, 759, 999, 1095.
— Jahrbuch der Photographie; von J. M. Eder 88.
— Apotheker-Buchführung; von G. Hartmann 182.
— Koehler's Medizinalpflanzen 280, 471, 664, 854.
— Studien über den Hopfen; von M. Greshoff 280.
— Wiener Rezepttaschenbuch; von Th. Wiethe 470.
— Hausspezialitäten; von A. Vomácka 471.

Bertram, C., Geschichte der Erde; von G. A. Roſsmäſsler 472.
— Photographische Werke 615.
— Naturwissenschaftliche Wochenschrift von H. Potonié 664.
Bettelheim, K., Bandwurmkur 1032.
Bettink, Bestandteil der Wurzel von Ophioxylon serpentinum 268.
Bichat u. Guntz, Ozonbildung 1131.
Biel, E. und Fischer, B., Creolin 123.
Biel, J., Bestimmung des Nikotins im Tabakextrakt 322.
Bietsch und Coreil, Nachweis von Verfälschungen des Safranpulvers 514.
Biltz, H., Molekulargröſse des Schwefels 745.
Binder, O., Nachweis der Salpetersäure im Brunnenwasser 125.
— Bestimmung der Salpetersäure im Wasser 470.
Binet u. Prévost, Wirkung von Cytisus Laburnum 85.
Bishop und Ferrer, ostpyrenäische Weine 610.
— und Jngé, Nachweis des Baumwollsamenöls in Schweinefett 1136.
Blarez, Bestimmung des Sauerstoffs im Wasser 797.
Block, H., Bestandteile der Epheupflanze 953
Blondel, Strophanthussamenarten 561.
— Fälschung der Strophanthussamen 562
— Strophanthus minor. 706.
— Strophanthus 750.
Bock, Mittel gegen Eczem des Augenlides 1034.
Bockairy, Prüfung der Butter 610.
Böltinger, C., Basisches Thonerdesulfat 459.
Bohlig, E., Prüfung des kohlensauren Kalis 541.
Bondonneau und Foret, Verzuckerung der Stärke durch Säuren 514.
Bongartz, J. u. Classen, A., Atomgewicht des Zinns 1129.
Borgiotti, Wirkung von Adonis aestivalis 325.
Bosetti E., Unguent. Hydrarg. Jacquemaire 704.
Bothalmey, C. H., Reduktion von Kaliumbichromat durch Oxalsäure 277.
Bouchard, β-Naphtol als Antisepticum 129.
Bouchardat, Einwirkung von Brom auf Jodoform 368.
— und Voiry, Terpinol 753.
Bourquelot, Untersuchung des Magensaftes 512.
— Gärung der Galaktose 1132.
Bufalini, Cascara sagrada 514.
— Innerliche Wirkung des Sozojodols 748.
Bower, F. O., Von Ameisen bewohnte Pflanzen 279.
Brauner, B. und Tomicek, F., Wirkung von H_2S auf As_2O_5 177.
Bredig, C. u. Will, W., Umwandlung des Hyoscyamins in Atropin 1030.
Brignone, Bestimmung der Chloride im Harn 565.
Brociner, Reaktionen auf Alkaloide 1040.
Brown, Wirkung der Essighefe 517.
Brown-Séquard, Giftigkeit der ausgeatmeten Luft 1089.
— und d'Arsonval, Wert bakterienfreier Luft 323.
— — Giftigkeit ausgeatmeter Luft 324.
Broyer, Reinigung des Branntweins 518.
Brullé, Prüfung des Olivenöls 851.
Brücke, E., Verhalten des Kongorotes 559.
Brunner, A., Bestimmung der freien Säure im Mageninhalt 34.
Bruns, W. u. v. d. Pfordten, O., Quecksilberoxydul 744.
Bruylants, Saccharingegner 1040.
Buchanan, M. E., Gewinnung von Ammoniak aus Stickstoff 659.
— Nachweis von Saccharin 659.
Bucquoy, Anwendung von Secale cornutum 755.
Buisin, Vorkommen der Caprinsäure 85.
Buisine, Äpfelsäure im Wollschweiſs 749.
Bujwid, O., Reaktion auf Cholerabakterien 373.
Burnett, J. F., Reagens auf Alkaloide 612.
Buttin, Syr. Ipecacuanhae 1043.

C.

Cadéac u. Malet, Übertragung des Tuberkelbazillus 467.
Campani u. Grimaldi, Vanillin in den Lupinen 563.
— — Bestandteile der Samen von Lupinus albus 1039.
Cantor, M. und Benedict, R., Bestimmung des Glycerins im Rohprodukt 945.
Capparelli, Choleraptomaïne 179.
Carles, Untersuchung gegipster Weine 223.
Carnot, Bestimmung von Lithium 1131.
Catillon, Bestandteile des Strophanthussamens 131.
— Gehaltsbestimmungen des Strophanthussamens 562.
— Strophanthin 562.
Cavazzi, Kieselfluorwasserstoffsaures Chinin 228.
Cavendoni, Bestimmung der Alkaloide in Vegetabilien 1133.
Caw, J. M., Athmoskop 710.
Cazeneuve und Hugouneng, Bestimmung des Stickstoffs im Harn 754.
— — Reaktion auf Phloroglucin 563.
Champigny und Benoit, Darstellung gifthaltender Granules 610.
Chardonnet, Künstliche Seide 611.
Charrin, Schutzimpfungen 178.
— und Guignard, Vielgestaltung der Mikroben 229.
Chastaing und Barillot, Wirkung von Säuren auf Morphium 515.
Chautard und Clermont, Einwirkung von Citronensäure und Glycerin 131.
Chibret, Antiseptische Wirkung von Quecksilbercyanid 1042.
Chiozza, Eugenol und Coniferin 705.
Chouppe u. Pinet, Wirkung des Strychnins 466.
Chuard, Kupfergehalt der Weine 324.
Church, Vorkommen des Aluminiums in Pflanzen 369.
Ciamician u. Silber, Apiol 705.
Claes, Nachweis von Alaun in Mehl 272.
Classen, A. u. J. Bongartz, Atomgewicht des Zinns 1129.
Claus, A. u. Meixner, A., Narceïn 555.
— und Putensen, O., Cyanursaure Salze 1030.
— und Wyndham, St., Dinitroisophtalsäure 1126.
Clermont, Künstliches Pepton 230.
Clermont u. Chautard, Citronensäure u. Glycerin, Einwirkung 131.
Cochenhausen, E. v., Bestimmung der Härte des Wassers 656.
Cochran, M. B., Carbolkampfer 226.
Cohn, Löslichkeit des Gipses in Ammoniaksalzen 128.
Coninck, O. de, Ptomaïne 753.
Conzoy, M., Nachweis der Verfälschung des Schweineschmalzes mit Baumwollsamenöl 1091.
Coppola, Wirkung von Pilocarpin und Derivaten 1040.
Coreil, Gelbfärben der Teigwaren 1136.
— Zersetzung von Jodoformlösungen 275.
— und Bietsch, Nachweis von Verfälschungen des Safranpulvers 514.
Corney, A. M. u. Jackson, C. L., Zinkoxydnatron 655.
Coscera, Gelbwerden der Jodkaliumsalbe 1043.
Cotton, Wirkung von Chloralhydrat und Jodoform auf Quecksilbersalze 130.
— Arganin 1039.
Cripps, R. A., Nachweis von Strychnin bei Vergiftungen 370.
Crismer, Nachweis des Harnzuckers durch Safranin 1134.
Crutcher, W., Helianthemum canadense 1046.
Curci, Bestandteile von Muscari comosum 750.
Curtius, Th. u. Henkel, F., tetrathionsaure Salze 558.

D.

Daccomo, G., Filixsäure 1130.
Daudt, C., Darstellung von Tinct. Jodi 126

Poleck, Th. u. Goercki, C., Sulfochloride des Quecksilbers 1028.
Pollack, Gehalt von Wein an Salpetersäure 372.
Pomeranz, C., Cubebin 746.
Pons u. Vanni, Phosphatbestimmungen im Harn 37.
Poppenhusen, A. C., Wurzeln von Apocynum cannabinum 707.
Prevost u. Binet, Wirkung von Cytisus Laburnum 85.
Prior, J., Wirkung von Sparteïnum sulfuricum 1032.
Proskauer u. Plagge, Untersuchung des Berliner Leitungswassers 468.
Puerta, de la, Nachweis der Anilinfarbstoffe im Wein 273.
Putensen, O. u. Claus, A., Cyanursaure Salze 1030.

Q.

Quinquaud u. Gréhant, Atmung des Blutes und Gewebes 801.

R.

Radiguet, Neuer Heber 129.
Ransom, F., Ipecacuanha striata 465.
— Wurzel von Cephaëlis Tomentosa 1045.
Rebs, H., Wasserstoffsupersulfid 746.
Reese, Phtalsäureanhydrid und Amidosäuren 82.
Reichardt, E., Kupfergehalt von Gemüse 79.
— Untersuchung und Begutachtung von Trinkwasser 1049.
— Untersuchungen von Wein 293.
— Zusammensetzung und Veränderungen des Mastixharzes 154
Reinitzer, F., Verhalten des Cholesterins 747.
Reifsmann, A., Darstellung von Liqu. ferri albuminati 31.
de Rey-Pailhade, Philothion 850.
Ribaut, Bestimmung des Zinks in Gemischen 1131.
Richardson, B. W., Tanninwolle 462.
Richardson, W., Atropa Mandragora 757.
Riche, Schädliche Wirkung des Nickels 754.
— Wirkung von Nickel 130.
— u. Laborde, Wirkung der Nickelsalze 272.
Ritsert, E., Prüfung und Eigenschaften von Acetanilid 604.
— Prüfung und Eigenschaften des Sulfonals 608.
Robert, Salol und Betol 703.
Röser, Leucin in Cholerastühlen 132.
Romunde, v., Chinapflanzungen 710.
Roque u. Teissier, giftiger Harn 1138.
Roser, W., Umsetzungen von Narkotin 947.
Rüdorff, Fr., Darstellung und Zusammensetzung des Calciumkupferacetats 367.
Rusby, Gewinnung von Guarana 758.

S.

Sacchi, Peptonurie 132.
Sahli, Guajacol gegen Phthisis 217.
— H., Guajacol an Stelle von Kreosot 1031.
Salkowski, E., Farbenreaktionen des Eiweis 993.
Salzer, Th., Verhalten organischer Säuren gegen Chromsäure und Kaliumpermanganat 744.
Sambec, Arsenvergiftung durch Wein 799.
Sanson u. Henninger, Glykol bei Zuckergährung 324.
Saul, J. E. und Stainer, J. W., Fehler bei der Stickstoffbestimmung im Harn 278.
Schäfer, L., Chinarinden vom Mapiriflufs 303.
Schaerges, Bestimmung der Blausäure im Chloralcyanhydrin 984.
— und Kaiser, Darstellung von Chloralcyanhydrat 605.
Schenkel, Creolin 217.
Schiff, H., Verbindungen von Zuckerarten mit Aldehyden und Acetonen 458.

Schiff, H., Verbindungen v. Zucker mit Aldehyden und Ketonen 132.
Schimper, A. F. W., Bildung von Calciumoxalat in den Blättern 797.
Schlösing, Verbrennung durch Selbsterhitzung 752.
Schmidt, A., Laboratoriumsgegenstände des Goldmachers Kohlemann 163.
— E., Jahresbericht der Pharmakognosie von H. Beckurts 136.
— Darstellung und Zusammensetzung des Eisensaccharats 137.
— Berberisalkaloide 329.
— Narkotin und Hydrastin 363.
— Überführung von Hyosciamin in Atropin 617.
— Alkaloide der Papaveraceen 622.
— und H. Henschke, Alkaloide der Wurzel von Scopolia japonica 185.
— F. W. und Krüfs, G., Goldhalogenverbindungen 945.
— F. und Nietzki, R., Dioxychinon und Tetroxybenzol 1028.
— J., Annual Report of the Philadelphia College of Pharmacy 1144.
— Annual annoncement of the Philadelphia College of Pharmacy 1144.
Schneider, A., Aufbewahrung von Schwefelwasserstoffwasser 322.
— und E. Dieterich, Darstellung von Liq. Hydrargyri albumin. 422.
— L., Bestimmung des Mangans 658.
— R., Verhalten von As_2S_3 176.
Schön, L. und Kreiling, R., Säuren des Erdnufsöles 458.
Schotten, Säure der Menschengalle 180.
Schramm, J., Molekulare Umlagerungen 1127.
— Einflufs des Lichtes auf Verbindungen 1128.
Schrenk, J., Haare der Blätter von Arctostaphylos Uva Ursi 803.
— Unterscheidung von Fol. menth. piper. und virid. 804.
Schröter, H. J. M., Bestandteile von Cassia Marylandica 757.
Schuchardt, B., Lathyrismus 994.
Schützenberger, Synthese der Albumin- und Proteïnsubstanzen 802.
Schumann, A., Titanchlorid und Phenol 554.
Schunck, E., Rutin und Quercitrin 326.
Schwabe, P., chemische Bestandteile von Rhamnus Frangula und Purshiana 569.
— Emodin 578.
— Frangulin 586.
Schwartz, Inhalationsgase des Bades Nenndorf 761.
Schwarz, C., Sulfonal 704.
— Chloral und Chloroform, Nachweis in Flüssigkeiten 792.
— Nachweis des Zuckers im Harn 796.
— Nachweis der Salpetersäure im Natrium- und Kaliumjodid 988.
— Hydroxylamin als Arzeneimittel 1085.
Schweifsinger, O., Cruciferenöle, schwefelfreie 220.
— Extr. chinae liquid. de Vrij 507.
— Terpenfreie ätherische Öle 702.
Seidel, J., Vorschrift zu Elixir e Succo Liquiritiae 418.
Selldèn, H., Mittel gegen Diphtherie 1035.
Selmi, Untersuchung pathologischer Harne 801.
Sestini, Wirkung von kupferhaltendem Wein 662.
Shimoyama, Y., Bukublätter 64.
— Bestandteile der Bukublätter 403.
Shoemaker, J. V., Geranium maculatum 279.
Sievers, Quecksilberhalogensalze 456.
Silber u. Ciamician, Apiol 705.
Simair, Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Wasser 752.
Skinner, Mittel gegen Seekrankheit 1036.
Snida, W., und Mauthner, J., Darstellung von Glykokoll 1128.
Squire, P. W., Chinesische Hwang-Pehrinde 465.
Squibb, E. R. und Turner, W. L., Harzgehalt der Jalappenknollen 758.
Stainer, J. W. und Saul, J. E., Fehler bei der Stickstoffbestimmung im Harn 278.
Stein, Bereitung von Chlorwasser 1084.
Stillmark, giftiger Stoff im Ricinussamen 803.
Stockmann, R., Hygrin 326.

Stone, W. E. und Tollens, B., Gärung der Galaktose 654.
Stowell, L. R., Mikroskopischer Bau der Cotorinde 758.
Straus und Dubreuith, Abwesenheit der Mikroben in ausgeatmeter Luft 229.
Stricker, Th. und Nölting, E., Monojodphenole 81.
Stromann, A., Krystallisiertes Quecksilberjodür und -Bromür 80.
Stromeyer, W., Radix Ipecacuanhae pulv. 265.

T.

Tanret, Darstellung der Terebenthensäure 752.
Teissier und Roque, Giftigkeit von Harn 1138.
Thomas, Lager von Calciumphosphat 567.
Thompson, C. J. S., Tannin in Rad. Gentianae 225.
Thoms, H., Über den Bitterstoff der Kalmuswurzel 700.
Thümmel, K., Haltbarkeit von Ammoniumbromid 1124.
Tisné, Giftige Wirkung der Chromsäure 1089.
Tollens, B. und Wehmer, C., Bildung von Lävulinsäure 272.
Tollens, B. und Stone, W. E., Gärung der Galaktose 654.
Tomicek, F. und Brauner, B., Verhalten von H_2S zu As_2O_5 177.
Traub, M. C., Prüfung des Chloroforms 417.
Traub, C. u. Kyritz, M., Prüfung der Extrakte 987.
Treadwell, F. P., Mineralwasser von St. Moritz 314.
Tschirch, A. und Lüdtke, F., Ipecacuanha 441.
Tschirch, A. und Holfert, J., Süfsholz 473.
Turner, W. L. und Squibb, E. R., Harzgehalt der Jalappenknollen 758.

U.

Udránszky, L. v., Harnfarbstoffe und Huminkörper 221.
Udránszky, L. v. u. Baumann, E., Putrescin und Tetramethylendiamin 1129.
Unger, H., Lipanin und Leberthran 605.
Utescher, E., Chlorcyanhydrin 713.
Utpadel, Bazillen in der Zwischendecke von Lazaretten. 375.

V.

Vanni u. Pons, Phosphatbestimmungen im Harn 37.
Vaughan, V. C., Giftigkeit von Eis und Milch 1089.
Vicario, Carbolsäurelösungen bei niederer Wärme 662.
Vignon, Bestimmung der Kohlensäure 227.
Vignon u. Dubois, Para- und Metaphenyldiamin 1133.
Villard u. Forcrand, Schwefelwasserstoffhydrat 797.
Villemin, Agentien auf Tuberkelbazillen 1041.
Villiers, neue Säure des Schwefels 660.
— Natriumdisulfopersulfat 798.
Vitali, Guajakharz als Reagens auf Eiter 84.
— Nachweis von Brom und Jod bei Vergiftung 230.
— Reaktion auf Acetanilid 322.
— Nachweis von Vergiftung mit Ätzalkalien 516.
Vittorio u. Elvidio, Helleboreïn als Anästheticum 566.
Vivier, Bestimmung von Nitriten 565.
Vogel, H. W., Unterschied zwischen Wein- und Heidelbeerfarbstoff 743.
Voiry, Ol. Eucalypti globuli 799.
— Bestandteile des Kajeputöls 852.
Voiry u. Buchardat, Terpinol 753.
Voswinkel, A., Metadiäthylbenzol 1129.
Vulpius, G., Verschiedenheit der Tinkturen 33.
— Infus. Ipecacuanhae siccum nicht zulässig 320.
— Bereitung der Mentholstifte 419.
— Le Stationi Sperimentali Agrarie Italiene 424.
— Geschichte des Wollfettes 489.
— Nachweis von Sulfonal 512.

Vulpius, G., Handbuch der prakt. Pharmacie, von Beckurts und Hirsch 518, 711.
— Hager's Untersuchungen 519.
— Strophanthus 702.
— The national formulary of unofficinal preparations 806.
— Über den Umfang der Pharmakopöe 809.
— Universalpharmakopöe von Br. Hirsch 852, 1094.
— Naturvaselin 1088.

W.

Wachsmuth, Stickstoffgehalt von Mineralwässern 661.
Wagner, G., Oxydation der Obfine und Allylalkohole 554.
Wallach, O. u. Heusler, Fr., organische Fluor-Verbindungen 271.
Wallach, O., Zur Kenntnis der Terpene 746.
Warden, C. J. H., Embelia Ribes 278.
— Cocapflanzungen in Ostindien 707.
— Cocagerbsäure 709.
— Margosaöl 1138.
Warnecke, H., Wrightin und Oxywrightin 248, 281.
Wehmer, C. und Tollens, B., Bildung von Lävulinsäure 272.
Weiser, F. R., Pilea pumila 1046.
Weifs, F., die Bestandteile der Chekenblätter 665.
Wernecke, M., Verhalten des Coffeïns gegen HJ und Chlorjod 233.
Werner, H., Rektifikation des Chloroforms 267.
Werner, A., Oxydation der Oxalsäure durch Kaliumbichromat 613.
Wèvre, de, Vorkommen des Atropins in der Belladonna 561.
Weyl, Th., erlaubte Safransurrogate 81.
— Giftiges Safransurrogat 368.
— Seide 555.
— Giftige Anilinfarbstoffe 847.
White, W. H., Simulo 709.
Whitla, Coniumsalbe 612.
Wilhelm, F., Hydrastin 329.
Will, W., Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin 655.
Will, W. u. Bredig, C., Umwandlung des Hyoscyamins in Atropin 1030.
Willgerodt, C. u. Geniefser, A., Acetonchloroform 656.
Wilson, J. H., Rad. Ginseng 804.
Wislicenus, J., Lagerung der Atome 368.
Witt u. Köchlin, Färbung mit Indophenolen 515.
Wolff, C. H., Nachweis kleinster Mengen Blut im Harn 125.
— Nachweis des Arsens in den Präparaten 318.
Woll, W., Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin 698.
Wollny, R., Untersuchung der Butter nach Reichert-Meissl 371.
Woollrey, J. E., Bestimmung von Arsen durch Jod 276.
Wurster, C., Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf Eiweifs 179.
— Aktiver Sauerstoff im lebenden Gewebe 654.
Wurtz, Basen im Blute 325.
Wyndham, St. u. Claus, A., Dinitroisophtalsäure 1126.

Y.

Yacoubian, Reaktion von Antipyrin 851.

Z.

Zaayer, H. G. de, Andromedotoxin 997.
Ziegler, A., Prüfung des Natriumbicarbonats auf Monocarbonat 216.
Zimmermann, J. und Dennstedt, M., Wirkung von Methyl- und Äthylamin auf Salicylaldehyd 654.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

Daudt, C., Prüfung des Manna 125.
Davies, R. H., Chiningehalt von Chinineisencitrat 1047.
Debierre, Wirkung von Terpin und Terpinol 1033.
Denigès, Reaktion der Harnsäure 852.
Denner, C., Bestimmung des Quecksilberchlorids in Verbandstoffen 509.
— Prüfung des Balsam. peruv. auf Benzoë und Styrax 507.
Dennstedt, M. und Zimmermann, J., Wirkung von Äthyl- und Methylamin auf Salicylaldehyd 654.
Devar, Phosphorescenz und Ozon 755.
Dieterich, E., Bereitung der Reagenzpapiere 32.
— Prüfung der narkotischen Extrakte auf Alkaloide 319.
— Extr. glandium maltosaccharat. 319.
— Bereitung von Liq. ferri oxychlorati 319.
— Bereitung von Ol. Hyoscyami 420.
— Ferrum peptonatum 794.
— Liquor ferri albuminat. 795.
— und Schneider, A., Darstellung von Quecksilberalbuminatlösung 422.
— und Barthel, G., Darstellung von Ferr. oxydat. sacchar. solub. 31.
— — Darstellung von Syrup. ferri oxydat. solub. 32.
— — Morphingehalt verschiedener Opiumtinkturen 699.
Ditte, Wirkung der Kohlensäure auf organische Basen 86.
Dixon, S. G., Neue Form der Suppositorien 612.
Doelter, Künstlicher Glimmer 1037.
Dollfus u. Meunier, Erdwachs aus Galizien 130.
Donath, E. und Müllner, F., Trennung von Zinn und Wolfram 369.
Dott, D. B., Krystallwasser von Morphin 325.
Draper, C. N., Einwirkung von Meerwasser auf Eisen 225.
Dreyfus, Oxydierende Wirkung des Kaliumpermanganats auf organische Verbindungen 132.
Drouin u. Gautier, Stickstoffbindung im Boden und durch Pflanzen 798.
Dubois u. Vignon, Para- und Metaphenylendiamin 1133.
Dubreuith u. Straus, Abwesenheit von Mikroben in ausgeatmeter Luft 229.
Dünnenberger, C., Bakteriologisch-chemische Untersuchung des Brotteiges 544.
Dujardin-Beaumetz, Phenacetin des Handels 751.
— Wirkung von Chrysanilinnitrat 751.
— Wirkung des Saccharins 800.
Duncan, W., Reduktion von Eisenoxyd zu Oxydul durch Pepsin 276.
Dunham, E. K., Nachweis von Cholerabakterien 373.
Dunstan u. Dymond, Darstellung von Äthylnitrit 612.
Dyer, B., Verfälschung von Succus liquiritiae 805.
Dymock, Naregamia alata 36.
— Asparagus ascendens für Salep 325.
Dymond, F. S., Neue Sorte Catechu 225.
— und Dunstan, Darstellung von Äthylnitrit 612.

E.

Eccles, Calycanthin 463.
Edison, Th. A., Pyromagnetische Elektricität 275.
Ehrlich, E. und Benedict, R., flüssiger und plastischer Schellack 657.
Ekstrand, A. G. u. Johanson, C. T., Kohlehydrate 269.
Elborne, W., Bestandteile der Jambulsamen 707.
— Bestandteile von Cassia Tora 1046.
Elvidio u. Vittorio, Helleboreïn als Anästheticum 566.
Emich, Amide der Kohlensäure 747.
Endler, Mittel gegen Rachenkatarrh 1035.
Engel, Einwirkung von Salzsäure auf Zinnchlorür 797.

Engel, Chlorwasserstoffs. Chlormetalle 1038.
Engländer, P. u. Levy, S., Oxydation des Copaïvabalsams 82.
Engler, C., Bildung des Erdöls 743.

F.

Fahlen, Antipyrin und salpetrige Säure, Wirkung 755.
Feit, W. und Kubierschky, M., Thioderivate der Antimonsäure 655.
Feldhaas, S., Prüfung spirituöser Extrakte 299.
Fels, A., Prüfung des Quecksilberoxydes auf Chloridgehalt 29.
Ferrer und Bishop, Ostpyrenäische Weine 610.
Filemonowicz, J. und Palewski, B., Löslichkeit und Bestimmung von Paraffin 1130.
Fink, Verwandtschaft der Metalle der Magnesiumgruppe 563.
Fischer, B., Darstellung von Jodtrichlorid 124.
— Prüfung von Methylenchlorid 420.
— Notizen über Saccharin 421.
— Aufbewahrung und Dosierung neuer Arzeneimittel 991.
— und Biel, E., Creolin 123.
— und Kranzfeld, J., Bereitung von Hydrarg. salicyl. 1085.
Fischer, J. L., Bestandteile von Grindelia robusta 805.
Fleury, Wirkung von Jod auf Eisen 181.
Florain, M., Anwendung von Lamium album 464.
Flückiger, F. A., Englische Beiträge zur Geschichte der Pharmacie 521.
— Lithiumcarbonat 543.
— Die Insel Socotra 1024.
— Beiträge zur Geschichte der Pharmacie in Italien 1017.
Forcrand u. Villard, Schwefelwasserstoffhydrat 797.
Foret und Bondonneau, Verzuckerung der Stärke durch Säuren 514.
Fortuné u. Gay, Eigenschaften des Antipyrins 753.
Franke, B., Manganverbindungen 175.
Franke, Br., Ursache der schlagenden Wetter 557.
Frankland, P. F., Bestimmung der Bakterien und Pilze in der Luft 374.
— Wirkung von Mikroorganismen auf Salpetersäure 463.
Franz, F. W., Ätherisches Öl von Hedeoma pulegioides 710.
Freire, Alkaloid von Solanum grandiflorum 227.
Fresenius, R., Darstellung von arsenfreiem Schwefelwasserstoff 127.
— Soolquelle in Berlin 1031.
Friedländer, M., Nachweis von Arsen in den Präparaten 317.
Fritsche, M. A., Schnupfenmittel 1032.
Frickhinger, A., Wittstein's Lebenslauf 1.

G.

Gaglio, Stickoxydul gegen Strychninvergiftung 566.
— Wirkung des Strychnins 566.
Gallaher, C. S., Bestandteile von Cassia nitricans 805.
Galtier, Beständigkeit des Wutgiftes 566.
Gamaleïa, Choleraimpfung 1041.
Gantter, Bestimmungen von Fett und Trockensubstanz bei Milch und Butter 371.
Gartenmeister, R., toter Raum von Liebreich 653.
Garzino, Chlorbrombenzole 274.
Gascard, Wachs des Schellacks 706.
Gattermann, L., Chlorstickstoff 457.
Gaucher, Hedwigia balsamifera 1138.
Gaule u. Jaeckle, A., Wirkung höherer Homologen von Pyridin und Piperidin 745.
Gautier und Drouin, Stickstoffbindung im Boden und durch Pflanzen 798.
Gautier u. Mourques, Dihydrolutidin 1133.
— — Alkaloide im Leberthran 1039.
Gawalowski, bleihaltiges Sodawasser 1090.

Gay u. Fortuné, Eigenschaften des Antipyrins 753.
Gayon, Nachweis von Aldehyden im Weingeist 517.
Geheeb, Encyklopädie der Naturwissenschaften; von W. Förster 231, 808, 1140.
Geitel, A. C., Borneotalg 177.
Geniesser, A., u. Willgerodt, C., Acetonchloroform 656.
Georgiewicz, G., Wirkung der Schwefelsäure auf Chinolin 369.
Gerhard, Ausgiefsen von Pflastern 220.
Gerhard, F., Vereinfachung der Titration in der Pharmakopöe 497.
Geuther, A., Salpetrigsäure- u. Salpetersalpetrigsäureanhydrid 652.
— Wirkung von Silbernitrit auf Jodbenzol 652.
Gigli, Nachweis von Kupfer im Wein 273.
Gille, säurehaltiges Zinksulfat 661.
Gläser, M., und Kallmann, W., arsenhaltiges Mineralwasser 655.
Globig, Wachstum der Bazillen 375.
— Kartoffelbazillus 376.
Godefroy, Nachweis von Verunreinigungen im Spiritus 751.
Görcki, C. u. Poleck, Th., Sulfochloride des Quecksilbers 1028.
Göttig, Ch., Hydrate des Lithiumhydroxydes 81.
Goldmann, E. u. Baumann, E., schwefelhaltige Verbindungen im Harn 998.
Goldmann, T., Mel depuratum 1087.
Goldschmiedt, G., Isochinolin 1128.
— u. Ostersetzer, O., Papaverin 1128.
Gottschalk, Einwirkung von Salpetersäure auf Pentamethylbenzol 269.
Graf, P., Bestandteile des Kakaofettes 830.
Gratzer, F., Entbitterung von Cascara sagrada 217.
Gravill, Eigenschaften des Saccharins 87.
— u. Naylor, das Handelssacharin 87.
Green, J. R., Fermente im Pflanzenreich 850.
Green, J. R., Inulinferment 613.
Gréhant, Vergiftung mit Kohlenoxyd 567.
— und Quinquaud, Atmung des Blutes und der Gewebe 801.
Grenet und Pagnoul, rasche Butteranalyse 1135.
Greshoff, M., Bestimmung von Jodoform 1128.
Grimaldi u. Campani, Vanillin in den Lupinen 563.
— — Bestandteile von Lupinus albus 1039.
Grimbert u. Jungfleisch, Lävulose 1038.
Grisolle, Mittel gegen Urinlassung 1035.
Grünewald, W. u. Meyer, V., Dampfdichte und Formel von Eisenchlorid 456.
Grüfsner, A. u. Hazura, K., Trocknende Ölsäuren 658.
Guareschi, Ptomaïne 83.
— β-Chlor-α-Bromnaphtalin 1043.
Günzberg, A., Bestimmung freier Salzsäure im Magen 223.
Guérin, Konservierung der Milch durch Kälte 1135.
Guignard u. Charrin, Vielgestaltung der Mikroben 229.
Guyot, Verfälschung des Lithiumsalicylats 564.

H.

Hager, H., Klebkraft der Bleipflaster 418.
— Nachweis des Ceresins im Wachs 609.
— Prüfung ätherischer Öle auf Weingeist 1088.
Halliburton, Koagulation des Blutes 1091.
Hare, H., Kultivierte Ipecacuanha 226.
Harley, G. u. H. S., Zusammensetzung der Perlen 708.
Hart, J. R., Hieronyma alchornoides 660.
Hartley, W. N., Natürliche und künstliche Salicylsäure 709.
Hartshorn, G. T. u. Jackson, C. L., Anilintrisulfosäure 846.
Hartwich, C., Strophanthussamen 500.

Haupt, M., Abnahme des Sublimatgehaltes der Verbandstoffe 989.
Hauser, O., Werth des Lipanins 1033.
Hazura, K. u. Grüssner, A., Trocknende Ölsäuren 658.
Hazura, K. u. Bauer, A., Trocknende Öle 945.
Hempel, W., Wasserfreies Chlormagnesium 458.
— Feste Stücke von Salmiak und kohlensaurem Ammoniak 458.
Henkel, F. u. Curtius, Th., Tetrathionsaure Salze 558.
Henninger u. Sanson, Glykol bei Zuckergärung 324.
Hénocque, Schwankungen in der Reduktion des Oxyhämoglobins 468.
Henschke, A., Chelidonin u. Verbindungen 624.
Henschke, H. u. Schmidt, E., Alkaloide der Wurzel von Scopolia japonica 185.
Hérard, Amorphes Antimon 1131.
Herzfeld, A., Einwirkung von Quecksilberoxyd und Barytwasser auf Glukose 652.
Hesse, O., Chinaalkaloide 271.
— u. J. Lister-Armitage, Morphiumreaktion 423.
Heusler, Fr. und Wallach, O., Organische Fluorverbindungen 271.
Hicot, Vorschriften zur Verwendung des Salol 228
Hinsdale, S. J., Reagens auf Salzsäure 803.
Hirn, Kohleglühlämpchen 1037.
Hofmann, G., Die neueren Arzeneimittel von B. Fischer 37.
— Gesetzgebung über Gesundheitswesen, von C. Gasch und J. Karsten 37.
— Chemisch-technisches Repertorium von E. Jacobsen 136.
— Neuere Arzeneimittel von W. F. Löbisch 231.
— Tierärztliche Arzeneimittellehre von E. Fröhner 614.
— Arbeiten des pharmakologischen Institutes in Dorpat, von R. Kobert 614.
Hays, M., Verbindung von Cocaïn und Saccharin 423.
Holfert, J. u. Tschirch, A., Süssholz 473.
Holmes, W., Stärke des Vanillins 224.
Holmes, E. M., Stammpflanze des Sternanis 1047.
Holtzwart, R., Dimolekulares Cyanmethyl 1127.
Hooper, D., Rinde von Michelia Nilagirica 279.
— Bestandteile von Cortex Rhamni Wightii 465.
— Adhatoda vasica 660.
— Saxifraga ligulata 952.
— Pflanzen aus Britisch Sikkim 1044.
Hoppe-Seyler, G., Ausscheidung von Ätherschwefelsäure im Harn 221.
Huchard, Mittel gegen Magenschmerzen 1034.
Hugouneng u. Cazeneuve, Reaktion des Phloroglucins 563.
— — Bestimmung des Stickstoffs im Harn 754.
— u. Morel, Kalium-Natriumcarbonat 661.
Hunter, J. C., Haltbarkeit von Spir. aether. nitrosi 756.

I.

Ingé und Bishop, Nachweis von Baumwollsamenöl im Schweinefett 1136.
Irwing, Extr. Cascarae Sagradae fluid 1091.
Itallie, L. v., Abwesenheit der Gerbsäure in Rad. gentianae 311.
— Fett von Calophyllum Inophyllum 658.
— Früchte von Terminalia Cahappa 710.
— Mandarakan 710.
— Alkaloidgehalt der Belladonnablätter 1129.

J.

Jacksch, R., Jodoform mit Creolin 1086.
Jackson, M. J. R., Verfälschung von Fol. Patchouli 227.
Jackson, C. L. u. Corney, A. M., Zinkoxydnatron 655.

Jackson und Hartshorn, G. T., Anilintrisolfosäure 846.
Jacobsen, O., Pentaäthylbenzol 1129.
Jacquemaire, Haltbarkeit der Lösungen von Calciumphosphat 182.
— Bereitung der Quecksilbersalbe 662.
Jacquemin, Nachweis des Urethans im Harn 178.
— Gerstenwein 610.
Jaeckle, A. u. Gaule, Wirkung höherer Homologen von Pyridin und Piperidin 745.
Jahns, arsenhaltiges Glycerin 1084.
Jaillet, Darstellung einer Eisenpeptonatlösung 86.
Jaworski, Bildung des Pepsins im Magen 222.
Jehn, C., Lorscheid's Lehrbuch der anorganischen Chemie; von H. Hovestadt 38.
— die Hauptthatsache der Chemie für Mediziner; von E. Harnack 38.
— Siedepunkt und Zusammensetzung chemischer Verbindungen; von W. Marckwald 133.
— Handbuch der Kali-Industrie; von E. Pfeiffer 134.
— Lehrbuch der organischen Chemie; von O. Hecht 135.
— Naturwissenschaftlich-technische Rundschau; von A. Rohrbach 135.
— Qualitative Analyse; von C. Arnold 136.
— Chemische Technologie; von Chr. Heinzerling 184, 376.
— Wirkung mehratomiger Alkohole auf Borsäure- und Natriumbicarbonatlösungen 495.
— Faktorentabellen zur chemischen Analyse; von J. doz Santos de Silva 520.
— Grundzüge der organischen und anorganischen Chemie; von H. Amsel 520.
— Leitfaden zur qualitativen Analyse; von E. Drechsel 615.
— Tabelllen zur qualitativen Analyse; von A. Classen 615.
— Anleitung zur Mafsanalyse; von L. Medicus 615.
— Leitfaden der Physik; von W. v. Beetz 711.
Jehn, C., Experimentalchemie; v. O. Lubarsch 712, 999.
— Der Stafsfurt-Magdeburger Laugenkanal; von K. Kraut und W. Launhardt 1092.
— Konstitution des Scopoletins; von Djuntaro Takahashi 1094.
— Grundzüge der theoretischen Chemie; von I. Remsen 1139.
Jesser, L. und König, M., Darstellung der Lävulose 947.
Johannsen, Vorbeugemittel bei Diphtherie 1032.
Johanson, C. T. und Ekstrand, A. G., Kohlehydrate 269.
Jolles, A., Bestimmung des Chlors in Pflanzenaschen 609.
Jolly, Bedeutung der Phosphate im tierischen Organismus 180.
Jorisenne, Mittel gegen Gerstenkorn 1035.
Jungfleisch und Léger, optisch verschiedene Isomere des Cinchonins 323.
— Isomere vom Cinchonin 515.
— und Grimbert, Lävulose 1038.

K.

Kaiser und Schaerges, Darstellung von Chloralcyanhydrat 605.
Kalmann, W. und Gläser, M., arsenhaltiges Mineralwasser 655.
Kafs, Sulfonal 511.
Kafsner G., Spaltungsprodukte des Panicols und weitere Untersuchung 536, 1001.
— mafsanalytische Bestimmung des Quecksilberchlorids 595.
Keefer, W., Bestandteile von Aspidium marginale 756.
Kehrmann, F., Jodphenolsulfonsäuren 556.
Kell, J., Antifebrin als Hypnoticum 612.
Klason, P., Darstellung von Sulfhydraten und Sulfiden von Methan und Äthan 270.
Klie, C., Prüfung d. Ricinusöls 796.
Klein, J., chemische Eigenschaften und Arzeneiwirkung 918.
Kleinstück, O., Bestimmung des spez. Gewichts bei gröfseren Mengen 166.

Klüfs, K., unterschwefelsaure Salze 745.
Knapp, F., Ultramarinblau auf nassem Wege bereitet 849.
Knorre, G. v. und Oppelt, E., pyrophosphorsaure Salze 457.
Kobert, R., therapeutischer Wert des Solvins 459.
— Anwendung von Naphtalol 1033.
Köchlin und Witt, Färbung mit Indophenolen 515.
Köhler, Liquor ferri albuminati 795.
König, M. und Jesser, L., Darstellung der Lävulose 947.
Kolacci, Nachweis der Vinoline 180.
Koninck, L. de, Darstellung von Chlorgas für Analysen 991.
Kopp, Ebullioskop 561.
Kossel, A., neue Base im Thee 847.
Kranzfeld, J. und Fischer, B., Bereitung von Hydrarg. salicyl. 1085.
Kreiling, Ph. und Schön, L., Säuren des Erdnufsöles 458.
Kremel, A., Bestimmung des Coffeïngehaltes der Guarana 318.
— Bestimmung des Emetins 419.
Krüfs, G., Vorkommen von Germanium 368.
— und Schmidt, F. W., Goldhalogenverbindungen 945.
Krupin, S. E., Desinfektion von Wohnräumen 1090.
Kiliani, Oxyd. der Arabinose 1130.
Kubel, W., Natr. chlorat. pur. 440.
Kubierschky, K. und Feit, W., Thioderivate der Antimonsäure 655.
Kunz, H., Verhalten des Morphins zu Jodkalium 307.
— Bestandteile von Acorus Calamus 529.
Kyritz, M. und Traub, C., Prüfung der Extrakte 987.

L.

Labiche, Pommade épipastique 130.
Laborde u. Magnan, Giftigkeit der Gärungsalkohole 85.
Laborde u. Riche, Wirkung der Nickelsalze 272.
Lackowicz, B., Piperidinfarbstoffe 946.
Ladenburg, A., künstliches Coniin 848.
Lafond, Einwirkung von Ameisensäure auf Camphene 274.
— Diterpilen 323.
Lainer, A., Anwendung des Hydroxylaminchlorids 946.
Lajony, Früchte von Aristotelia maqui 706.
Lambert, Konservierung der Eier durch Salicylsäure 1135.
Landry, S. F., Bestandteile von Sonchus oleraceus 950.
Lang, W., Wirkung des Pyridins auf Metallsalze 654.
— Oleum cinereum 796.
Lange, M., Einwirkung von Schwefel auf Salze der aromatischen Oxyverbindungen 366.
Langlebert, Verwendung des Stockfischsalzes 178.
Laplace, E., Schwefel-Carbolsäure 321.
— Desinfektionsmittelgemisch 1090.
Latieu, Bestimmung des Sauerstoffs im Wasser 128.
Latschenberger, J., Bildung des Gallenfarbstoffes 559.
Lechartier, Gefrieren von Apfelwein 516.
— Erwärmen von Apfelwein 517.
Léger u. Jungfleisch, Isomere des Cinchonins 515.
— — Optisch verschiedene Isomere vom Cinchonin 323.
Lehmann, E., Verbesserungen von Marsh's Apparat 512.
Levy, S. u. Engländer, P., Oxydation des Copaivabalsams 82.
Lewin, L., Erytrophloeïn 219.
Lloyd, J. U., Maisöl 951.
Liebermann, C., Prüfung des Benzols auf Thiophen 175.
— Isatropylcocaïn 1027.
— L., kolorimetrische Bestimmung von Blei im Wasser 470.
Liebreich, Bereitung von Milchgelée 128.
— Wirkung des Erythrophloeïns fraglich 318.
Linde, O., Mixtura sulfurica acida 509.

Lindet, Basen bei der alkoholischen Gärung 560.
Liotard, Bestandteile des Kusso 611.
Lippmann, O. v., Brenzkatechin im Rübenzucker 269.
Lister-Armitage u. Hesse, O., Morphiumreaktion 423.
Lister, A., Nahrung einiger Myxomyceten 850.
Löbisch u. Malfatti, Zersetzungsprodukt des Strychnins 1127.
Löscher, K., Einwirkung von Brom auf Jodoform 369.
Loew, O., Kondensation des Formaldehydes 367.
Loviton, Trennung von Antimon und Zinn 564.
Lowe, Benzol gegen Keuchhusten 1037.
Lucas, L., Anthracenhydrüre 1029.
Lüdeking, C., Verhalten des Stickstoffs bei Verbrennung 848.
Lüdtke, F., und Tschirch, A., Ipecacuanha 441.
Lunge, G., Chemischer Prozefs in den Bleikammern 365.
Lutton, Kupferphosphat gegen Tuberkulose 228.

M.

Macewan, P., Oleum ligni Santali 464.
Macquaire, Einwirkung von Bleiacetat auf Glykose 1039.
Magnan u. Laborde, Giftigkeit der Gärungsalkohole 85.
Maiden, J. H., Australische Medizinpflanzen 948.
Maisch, J. M., Luffa 951.
Malet u. Cadéac, Übertragung der Tuberkelbazillen 467.
Malfatti und Löbisch, Zersetzungsprodukte des Strychnins 1127.
Manche, Bereitung der Fruchtsyrupe 799.
Mander, A., Ersatzmittel für Gummi arabicum 659.
Mann, Darstellung von reinem Wasserstoffsuperoxyd 792.
Mansier, Konzentrierte Borsäurelösungen 513.
Marcano, Peptongärung durch Pflanzen 1042.
Marck, B. v. d., Darstellung von Pikrotoxin 269, 559.
Marfori, Berberin 1134.
Marpmann, G., Bakteriologische Diagnostik; von J. Eisenberg 327.
— Die mikroskopische Untersuchung des Wassers 682.
— Jahresbericht über die pathogenen Mikroorganismen; von P. Baumgarten 853.
— Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie; von W. J. Behrens 568. 807, 1048.
Marquardt, A., Wismutalkyle 847.
Martin, Betäubung durch Stickoxydul 566.
— Schädlichkeit der Nickelgefäfse 567.
— Mittel gegen Hämorrhagien 1035.
— Mittel zur Betäubung beim Zahnausziehen 1035.
Martineau, Mittel gegen gichtische Diabetes 1034.
Martinet, Wurmmittel 226.
Marty, Gypsen des Weines 749.
Massol, Fälschung der Essigsäure 560.
Mauthner, J. und Snida, W., Glykokoll 1128.
Maximowitch, Antiseptische Wirkung des α-Naphtols 567, 748.
Meixner, A. und Claus, A., Narceïn 555.
Mendes, M. A., Eisengehalt der Milch 370.
Mering, J. v., Lipanin 320.
— Lipanin und Leberthran 1086.
Metzeler, K., Jodderivate des Chinons 1029.
Meunier, Verbindung von Mannitanhydrid u. Bittermandelöl 1043.
Meunier u. Dollfus, Erdwachs aus Galizien 130.
Meyer, E. v., Dimolekulares Cyanäthyl 1127.
Meyer, L., Darstellung von HJ 270.
Meyer, V., Haltbarkeit der Sublimatlösungen 81.
Meyer, V. und Grünewald, W., Dampfdichte und Formel des Eisenchlorides 456.

Millard, E. J., Eigenschaften des Saccharins 226.
Millau, Nachweis der Verfälschung des Olivenöls mit Baumwollsamenöl 851.
— Nachweis von Sesamöl im Olivenöl 851.
Morel u. Hugouneng, Kalium-Natriumcarbonat 661.
Morin, Ch., Bildung von Amylalkohol bei Glyceringärung 131.
— Untersuchung von Cognac 273.
Mourgues u. Gautier, Alkaloide des Leberthrans 1039.
— — Dihydrolutidin 1133.
Mosso, Physiologische Wirkung des Cocaïns 179.
Müllner, F. und Donath, E., Trennung von Zinn und Wolfram 369.
Murrell, W., Teersyrup 424.
Mussi, Nachweis von Cocaïnvergiftung 1042.

N.

Nakahama, F., Nachweis der Farbstoffe im Wein 372.
Neumann, G., Doppelsalze der Sesquichloride 559.
— Doppelsalze des Chromchlorids 559.
— Apparate 945.
Nicolle, A., Neue Darstellung von Phosphor 950.
Nietzki, R. und Schmidt, F., Dioxychinon und Tetroxybenzol 1028.
Nölting, E. und Stricker, Th., Monojodphenole 81.

O.

Olivier, Thätigkeit der Mikroorganismen in Schwefelquellen 802.
Oppelt, E. u. Knorre, G. v., Pyrophosphorsaure Salze 457.
Ostersetzer, O. und Goldschmiedt, G., Papaverin 1128.
Otto, R., Chlorkohlenoxyd und Natriumformiat 555.
Owan, O., Krebsmittel 1045.

P.

Pagnoul u. Grenet, Rasche Butteranalyse 1135.
Palen, J. A., Gerbstoffgehalt der Blätter von Rhus glabra 1044.
Palewski, Br., und Filemonowicz, J., Löslichkeit und Bestimmung von Paraffin 1130.
Pannetier, Verfälschung der Extrakte mit Dextrin 274.
Papasogli, Behandlung der Reben mit Kupfersulfat 181.
— Oxydationsprodukte der ätherischen Öle 1132.
Partheil, A., Werthbestimmung der Sublimatverbandstoffe 127.
Patin, Unblutige Beseitigung eines eingewachsenen Nagels 1036.
Paul, Antiseptsche Wirkung des Saccharins 801.
Paul, B. H., Cocaïn und Salze desselben 462.
Pensato, Wirkung von Hypnon 463.
Perkin, W. H., Destillationsapparat bei gleichem Druck 756.
Pesci, Neues Eisenhydroxyd 750.
Peters, W., Prüfung der pflanzlichen fetten Öle auf Verfälschungen 905.
Petersen, F. A., Bestandteile der Asarumwurzel 89.
Petri, R. J., Bestimmung der Bakterien und Pilzsporen in der Luft 373, 1089.
Peyraud, Ol. tanaceti gegen Tollwut 466.
Pfeifer, E., Derzeitige Verhältnisse der Kaliwerke 70.
Pfordten, O. v. d., Silberoxydul 270.
— u. Bruns, W., Quecksilberoxydul 744.
Pharmakopöe-Kommission, Mitteilungen 41, 378, 645, 1097.
Phipson, Glykosid in Antirrhinum majus 1046.
Pinet u. Chouppe, Wirkung von Strychnin 466.
Plagge u. Proskauer, Untersuchung von Berliner Leitungswasser 468.
Plevani, S., Bedeutung des Wassergehaltes der Präparate und Arzeneimittel 466.

Präparate der Firma J. Paul Liebe in Dresden:

12 mal prämiirt — etablirt 1864 (fabrikmässig umgest. 1866).

Liebe's ächtes Malz-Extract

a) **concentrirtes,** in bekannter unübertroffener Qualität,

b) **mit activer Diastase.**

M.-E.-Pulver, schaumig - porös, hoch-aromatisch, mit intensiver Schleimlösungskraft.

M.-E.-Bonbons, durchsichtig und haltbar, in Dosen wie Beuteln gleich beliebt.

M.-E.-Verbindungen: mit **Chinin, Eisen, Hopfen, Jod, Kalk, Leberthran, Pancreatin, Papayotin, Pepsin, Lipanin** u.s.w.

Nahrungsmittel in löslicher Form: Liebe-Liebig's Suppenextract.

Leguminose in löslicher Form, als: 1. lösliches Pflanzeneiweiss-Suppenmehl, 1879 in Sydney mit I. Preise bedacht.

Leguminosen-Chocolade und **Cacao,** hochfeine Diäten.

Pepsinwein, schnellwirkende, daher bevorzugte Essenz aus Kalbsmagensaft, mit Cabinet wein.

Sagradawein, Fluidextract der entbitterten Cascara sagrada mittelst Dessertweins, in Stärke frischer Droge entsprechend, ein reizlos wirkendes Abführmittel, das in kleineren Dosen die Verdauung regelt. [37]

Bezug durch die Drogerien en gros oder ab Fabrik.

Tinct. Valerian. & rad. Valerian. Hercyn, sowie homöopath. und alle Tincturen Ph. G. II.

Blankenburg a. Harz.
[13] **Dr. Weppen & Lüders.**

Extr. Filicis Ph. G. II.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a/Harz. [*]

Verbandflanelle,
68 cm breit, pr. Meter von 65 Pfg. an.

Verbandgaze, [*]
98/118 cm br., p. Stück (4?m) v. M. 5 an.

Cambric und

= Proben und Prei

MICHAEL BAE

Filtrirpapi

vorzügl. Qualität offerirt billigst und stehen Mu

Georg Wenderoth, (

Warmbrunn, Quilitz & Co.

WARMBRUNN, QUILITZ & CO. BERLIN, C.

40. Rosenthalerstrasse 40.
BERLIN, C.

WARMBRUNN, QUILITZ & CO. BERLIN, C.

Neu!

Gährungs-Saccharometer nach Einhorn, zur Bestimmung des Zuckers im Harn.
Geaichte Gewichts-Alkoholometer nach der neuen Verordnung.
Normal-Saccharometer zur Bestimmung des Quotienten in Syrup u. Melasse.
Normal-Thermometer in Sätzen, von 0—100$^1/_2$, 100—200$^1/_2$, 200—300$^1/_2$; jedes Instrument mit Eispunkt versehen und von der Physikal.-techn. Reichsanstalt geprüft und gestempelt. [12]

Prof. Sommerbrodt's Kreosotcapseln

Engros. gegen Lungentuberkulose empfohlen, **Export.**

sowie:

Capsulae gelatinosae elasticae et durae

und [26]

Perles gelatineuses

empfiehlt

Berliner Capsules-Fabrik,

Berlin C., Spandauerstr. 76.

Älteste deutsche Capsules-Fabrik,
gegründet 1835.

Ausstellungen 1888: **Melbourne — Barcelona — Brüssel.**

Dialytisches Injections-Ergotin,

schmerzlos. [*]

P... Neuenahr: E. Bombelon.
...rg: L. Oberhäuser.
... A. Hornstein.
M. Hiendlmaier.
...aubner.
...Els.: Henn & Kittler.
Kaufmann.
Huber.
...ebr. Stresemann.
...Baden: E. Kopp.

Wo herrscht Keuchhusten?

Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert
Dr. Schmidt-Achert, [30]
Apotheker
in **Edenkoben.**

---

[31] **Einwickelpapiere,**
eleg. Farben, 5 Ko. frei *M.* 5.
Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch.**
Rhein- und Moselweine,
eigenes Wachstum.

...ck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

New York Botanical Garden Library
3 5185 00274 5626